# ZEITSCHRIFT
FÜR
# PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN 'T HOFF**



HERAUSGEGEBEN VON

**M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON**

## ABTEILUNG A

## CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
## ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

**M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON**

## BAND 140

MIT 76 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

# Inhalt von Band 140.

## Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Januar 1929. Seite



Bücherschau.



## Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Februar 1929.

### Bücherschau.



## Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Februar 1929.



### Bücherschau.

# Die Elektrolytkoagulation stäbchenförmiger Kolloide.

## I. Die rasche perikinetische Koagulation.

Von

Georg Wiegner und C. E. Marshall.

(Mitteilung aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 28.)



### A. Einleitung.

Im Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich beschäftigte man sich seit Jahren mit theoretischen und experimentellen ultramikroskopischen Arbeiten über Koagulation[1]). Nachdem M. v. Smoluchowski[2]) 1916 die Gesetze der raschen und langsamen Koagulation für monodisperse Systeme, d. h. für Systeme mit gleichgrossen Teilchen, abgeleitet hatte, die unter anderen durch die Untersuchungen von R. Zsigmondy, A. Westgren, J. Reitstötter, R. Kruyt, A. E. van Arkel, R. Wintgen und

---

[1]) G. Wiegner, Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkd., Teil A, 185 bis 228. 1928.

[2]) M. v. Smoluchowski, Physikal. Ztschr. **17**, 587 bis 599. 1916. Z. physikal. Chem. **92**, 129 bis 168. 1917.

A. Ehringhaus, H. Lachs, P. Tuorila und einem der Verfasser[1]) experimentell durch ultramikroskopische Zählungen unter bestimmten Voraussetzungen bestätigt werden konnten, waren Untersuchungen über die Koagulation der praktisch viel wichtigeren polydispersen Systeme, d. h. der dispersen Systeme mit verschieden grossen Teilchen, notwendig. Schon 1911 hatten G. Wiegner[2]) und gleichzeitig A. v. Galecki[3]) gezeigt, dass polydisperse Systeme ultramikroskopisch ausgezählt werden können, und dass grosse Teilchen als Koagulationskerne für kleine Teilchen wirken. 1926 gelang es H. Müller[4]), einer Anregung eines der Verfasser folgend, die Smoluchowskische Theorie der Koagulation monodisperser Systeme auf polydisperse Systeme zu erweitern. P. Tuorila und G. Wiegner[5]) konnten die Richtigkeit der Formeln von H. Müller auch experimentell beweisen. Der Zusammenstoss der Teilchen wird nach vollkommener oder teilweiser elektrischer Entladung durch die allseitig wirkende Brownsche Bewegung verursacht. Der eine von uns nannte diese Koagulation „perikinetische Koagulation".

Sind die Teilchen der Grösse nach verschieden, ist also das System polydispers, und bewegen sie sich unter dem Einfluss der Schwerkraft oder einer anderen einseitig wirkenden Kraft mit verschiedener Geschwindigkeit in der gleichen Richtung, so wird auch diese Bewegung neben der Brownschen Bewegung zum Zusammenstoss der Teilchen führen, wodurch eine Koagulation nach völliger oder teilweiser Entladung der Teilchen hervorgerufen werden kann. Der eine von uns bezeichnete diese Koagulation als „orthokinetische" Koagulation. Die Theorie dafür wurde von P. Tuorila[6]) in unserem Laboratorium entwickelt und experimentell als richtig erwiesen. Diese Koagulationsform ist besonders wichtig für die Sedimentationsanalyse, für Aufrahm- und Zentrifugiervorgänge usw.

Alle bisherigen Theorien haben für ihre Gültigkeit die Voraussetzung, dass die Teilchen, die rasch oder langsam, orthokinetisch oder perikinetisch koagulieren, *kugelförmig* seien. Soviel den Verfassern bekannt ist, wurde bisher noch keine systematische, quantitative,

[1]) Literatur siehe P. Tuorila, Kolloidchem. Beih. **24**, 1 bis 122, speziell S. 3 bis 12. 1927. [2]) G. Wiegner, Kolloid-Ztschr. 8, 227 bis 232. 1911. [3]) A. v. Galecki, Z. anorgan. Chem. **74**, 174 bis 206. 1912. [4]) H. Müller, Kolloid-Ztschr. **38**, 1 bis 2. 1926. Kolloidchem. Beih. **26**, 257 bis 311. 1928. [5]) G. Wiegner und P. Tuorila, Kolloid-Ztschr. **39**, 3 bis 22. 1926. P. Tuorila, Kolloidchem. Beih. **22**, 191 bis 344. 1926. [6]) P. Tuorila, Kolloidchem. Beih. **24**, 1 bis 122. 1927.

ultramikroskopische Auszählung von *nichtkugeligen* Teilchen, die rasch oder langsam perikinetisch koagulieren, vorgenommen. Nichtkugelige, vor allem stäbchenförmige Kolloide (Vanadinpentoxyd und Farbstoffe) sind allerdings oft Gegenstand der kolloidchemischen Forschung gewesen, nachdem H. Freundlich auf ihre Bedeutung hingewiesen hatte; aber es fehlen bisher die quantitativen Zählungen beim Koagulationsverlauf. Das mag verschiedene Ursachen haben: Zunächst mangelt es an einer exakten mathematischen Behandlung des Problems. Eine Theorie pflegt ja erfahrungsgemäss ungemein anregend auf die Experimentalarbeit zu wirken, was man nach Aufstellung der Smoluchowskischen Formeln bei der experimentellen Bearbeitung der perikinetischen Koagulation kugeliger Teilchen wieder einmal erfahren hat. Es ist ferner einigermassen schwierig, nichtkugelige Teilchen exakt ultramikroskopisch auszuzählen; schon das Auszählen kugeliger Teilchen erfordert viel Erfahrung und ist mühsam. Beim quantitativen Bestimmen der Zahlen nichtkugeliger Teilchen vermehren sich die experimentellen Schwierigkeiten stark. Aber trotzdem erscheint uns das Problem wichtig genug, dass es einmal experimentell in Angriff genommen werden sollte; denn es erweist sich, dass eine sehr grosse Zahl von wichtigen Kolloidsystemen nichtkugelige Teilchen hat (Fibrin, Ton, Vanadinpentoxyd, viele Farbstoffe, Casein usw.) und die Koagulation ist eine der wichtigsten Reaktionen, mit denen es die Kolloidchemie zu tun hat.

Die folgenden *qualitativen Betrachtungen* mögen zeigen, dass ein Unterschied in der Koagulationsgeschwindigkeit nichtkugeliger Teilchen von der kugeliger Teilchen zu erwarten ist in dem Sinne, *dass stäbchenförmige Teilchen gleicher Zahl und gleicher Teilchenmasse rascher perikinetisch koagulieren als kugelförmige.*

1. Die Zahl der Zusammenstösse von kugeligen Teilchen ist nur durch ihre Brownsche translatorische Bewegung bestimmt. Von den sechs Freiheitsgraden, drei translatorischen und drei rotatorischen, die für die totale kinetische Energie zur Verfügung stehen, kommen nur drei translatorische für diese Koagulation in Frage; die rotatorischen fallen aus. Bei stäbchenförmigen Teilchen aber können überdies noch zwei von den rotatorischen Bewegungsmöglichkeiten zum Zusammenstoss der Teilchen führen, so dass die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses zweier Teilchen vergrössert wird. Die einzige von den drei möglichen Rotationsbewegungen, die beim Rotieren der Stäbchen für den Zusammenstoss unwirksam ist, ist die Rotation um die Längs-

achse der Stäbchen. Aus diesen Gründen sollte man ceteris paribus (gleiche Masse der Teilchen, gleiche Anfangszahl) eine raschere Koagulation von Stäbchen, verglichen mit Kugeln, erwarten.

2. Ein zweiter Grund macht die raschere Koagulation von Stäbchen, verglichen mit Kugeln von der gleichen Masse, noch wahrscheinlicher. Zwei kugelförmige Teilchen koagulieren, wenn ihre Schwerpunkte sich auf eine gewisse Entfernung $A = 2r$ nähern. Die Kugeln berühren sich dann. SMOLUCHOWSKI nennt diese Entfernung die Attraktionsentfernung oder den Attraktionsradius der kugeligen Teilchen. Um eine Kugel vom Radius $r$ liegen also die Enden der Attraktionsradien auf einer Attraktionskugel vom Radius $R = 2r$. Bei einem Stäbchen entsteht unter der entsprechenden Annahme, dass zwei Stäbchen koagulieren, wenn der Schwerpunkt des einen wenigstens um die halbe Stäbchenlänge von einem Oberflächenpunkt des anderen Stäbchens entfernt ist, so dass sich die Stäbchen berühren, ein vergleichsweise viel grösserer Attraktionsraum. H. MÜLLER[1]), dem wir unser Problem mitteilten, berechnete folgendes:

Für Kugeln tritt nach M. v. SMOLUCHOWSKI Attraktion ein, wenn das Verhältnis $\frac{A}{\varrho}$, nämlich Attraktionsradius zu Teilchenradius, einen bestimmten Wert, meist annähernd 2, hat. Für stäbchenförmige Teilchen dagegen ist dieser Wert $2 \ln \frac{2a}{b}$, wobei $a$ und $b$ grosse und kleine Halbachsen des Stäbchens sind, das als Rotationsellipsoid angesehen wird. Der Wert ist z. B. für Vanadinpentoxyd mit dem Verhältnis $a:b = 250:1$ schon 12·4, also viel grösser als 2, wie bei Kugeln. Es sind allerdings bereits einige Fälle bekannt, in denen während der Koagulation das Verhältnis Attraktionsradius : Teilchenradius selbst bei Solen mit kugeligen Teilchen merkbar grösser als 2 wird, welchen Wert die Gleichung von SMOLUCHOWSKI normalerweise ergibt. Die Koagulation verläuft dann rascher als nach SMOLUCHOWSKI berechnet wird.

1. G. WIEGNER, H. MÜLLER und P. TUORILA[2]) haben gezeigt, dass polydisperse Systeme mit kugeligen Teilchen rascher perikinetisch koagulieren als monodisperse bei denselben Anfangsteilchenzahlen; aber

[1]) Herr Dr. H. MÜLLER, dem wir für die freundliche Mitteilung der Resultate der von uns angeregten Rechnung danken, wird die Formeln in den Kolloidchemischen Beihefte veröffentlichen. Anmerkung während der Korrektur: Dies ist inzwischen in Kolloidchem. Beih. **27**, 223 bis 250. 1928 geschehen.

[2]) G. WIEGNER, H. MÜLLER und P. TUORILA, Kolloid-Ztschr. **38**, 1 bis 22. 1926. Kolloidchem. Beih. **22**, 191 bis 344. 1926. **26**, 257 bis 311. 1928.

bei dieser Koagulation ist die Abweichung des Verhältnisses Attraktionsradius : Teilchenradius vom Wert 2 lange nicht so gross, wie sie bei der Koagulation der Stäbchen beobachtet wird. Bei der polydispersen Koagulation überschreitet das Verhältnis $\frac{A}{\varrho}$ selbst bei extrem polydispersen Systemen [Teilchenradienverschiedenheit 33·32:1[1])] selten den Wert 7, während bei der vorliegenden Untersuchung die Systeme möglichst monodispers gehalten wurden. Beim gealterten Vanadinpentoxyd, das bei den Versuchen gebraucht wurde und dessen Teilchen im Spaltultramikroskop sichtbar waren, war die Verschiedenheit in der Durchmessergrösse der Teilchen im selben System sicher nicht grösser als 5:1. Amikronen waren in diesem Sol auch nicht vorhanden (Fehlen des Tyndallkegels und hohes Alter des verwendeten Sols). G. Wiegner und P. Tuorila[2]) zeigten, dass eine kleinere Teilchenverschiedenheit als 5:1 noch keine merkbare Koagulationsbeschleunigung verursacht. Der Schluss ist also berechtigt, dass unsere stäbchenförmigen Kolloide, die viel rascher, als je bei polydispersen Systemen beobachtet ist, koagulieren, nicht etwa deshalb schneller als monodisperse perikinetisch zusammenballen, weil sie polydispers wären.

2. Auch die orthokinetische Koagulation polydisperser Systeme kann viel schneller verlaufen als die perikinetische Koagulation monodisperser Systeme [P. Tuorila[3])]; aber in den hier untersuchten Fällen kommt diese Koagulationsform gar nicht in Frage, da die Masse der Teilchen in unseren Systemen für das Auftreten dieser Koagulation viel zu gering war, und da die Systeme nicht genügend polydispers waren.

3. Die Koagulation verläuft schliesslich auch bei kugeligen Teilchen dann schneller, als nach Smoluchowski berechnet wird, wenn die Teilchen entgegengesetzt geladen sind, und wenn elektrische Attraktion zwischen ihnen stattfindet[4]). Dieser Effekt ist bei der Natur der zur Untersuchung verwendeten kolloiden Teilchen und der zur Koagulation gebrauchten Elektrolyten völlig ausgeschlossen.

Es kommen also die drei Fälle, in denen man bisher rascheren Koagulationsverlauf, als er nach Smoluchowski berechnet wird, beobachtete, für unsere Systeme nicht in Frage.

---

[1]) Die Tabelle XX in Kolloid-Ztschr. **38**, 18. 1926 gibt für das polydisperse System mit dem Radienverhältnis $R:r = 33{\cdot}32:1$ nach 120 Sekunden den Wert 6·8, nach 480 Sekunden den Wert 3·7. [2]) G. Wiegner und P. Tuorila, Kolloid-Ztschr. **38**, speziell S. 18. 1926. [3]) P. Tuorila, Kolloidchem. Beih. **22**, 191 bis 344. 1926. [4]) P. Tuorila, Kolloidchem. Beih. **27**, 44 bis 188, speziell S. 156ff. 1928.

Die Versuche werden zeigen, dass die beobachtete Koagulation rein physikalischer Natur, nur abhängig von der Stäbchenlänge, ist. Man beobachtete, dass Benzopurpurinteilchen von kugeliger Form normal rasch koagulieren, während stäbchenförmige Benzopurpurinultramikronen genau gleich wie Vanadinpentoxydteilchen koagulieren, wenn ihre Gestalt ungefähr die gleiche ist. Es kann auch für die rasche Koagulation der Stäbchen nachgewiesen werden, dass ihre Geschwindigkeit unabhängig von der Natur des verwendeten Elektrolyten ist. In einer nächsten Abhandlung wird die langsame Koagulation stäbchenförmiger Teilchen beschrieben, die analog der raschen Koagulation verläuft und die auch rein physikalisch ist.

Die Koagulation stäbchenförmiger Kolloide hat einige biologische Bedeutung. Fibrin z. B. hat ähnlich lange stäbchenförmige Teilchen wie Vanadinpentoxyd [H. Freundlich und H. Diesselhorst[1]), G. Wiegner und Mitarbeiter[2])]. Die Koagulation solcher langer Stäbchen erfolgt sehr rasch. Die koagulierten Stäbchen schliessen viel Flüssigkeit ein, so dass zur Gelatinierung weniger Ultramikronenmaterial erforderlich ist als bei kugeligen Teilchen. Koagulation und Gelatinierung in biologisch wichtigen Systemen finden interessanterweise häufig an stäbchenförmigem Material statt.

Im folgenden wird zuerst über die rasche perikinetische Koagulation von kugeligen Teilchen berichtet werden, dann wird gezeigt, dass Stäbchen, die beim Altern aus dem Material der Kugeln entstehen, perikinetisch rascher koagulieren. Die Geschwindigkeit des Koagulationsverlaufs ist um so grösser, je länger die Stäbchen sind; der Koagulationsverlauf ist ferner stark abhängig von der Konzentration der Teilchen des Systems und von äusseren Bedingungen, wie Rühren; er ist einigermassen unabhängig von der chemischen Natur der dispersen Phase und der des Koagulators.

### B. Die rasche perikinetische Koagulation von kugeligen Teilchen, berechnet nach M. v. Smoluchowski.

Die rasche perikinetische Koagulation von kugeligen Teilchen gibt einen normalen Koagulationsverlauf. Wir bemühten uns, nahezu kugelige Teilchen aus dem gleichen Material herzustellen, das nachher für die Messungen der stäbchenförmigen Teilchen benutzt werden

---

[1]) H. Freundlich und H. Diesselhorst, Internat. Ztschr. physikal.-chem. Biol. **3**, 46 bis 59. 1916. [2]) G. Wiegner, I. Magasanik und H. Gessner, Kolloid-Ztschr. **30**, 145 bis 165. 1922.

sollte. Für die Herstellung von Stäbchen wurden Vanadinpentoxyd und Benzopurpurin 4 B gebraucht. Nur aus Benzopurpurin 4 B, nicht aus Vanadinpentoxyd, konnten annähernd kugelige Teilchen hergestellt werden, die im Ultramikroskop sichtbar waren. Wir fanden, dass ein submikroskopisches Sol von Benzopurpurin 4 B erhalten werden konnte, wenn der Farbstoff in nur einmal destilliertem Wasser aufgelöst wurde und nicht in doppelt destilliertem, wie es gewöhnlich bei diesen Arbeiten verwendet wird. Doppelt destilliertes Wasser gibt beim Auflösen in der Kälte oder in der Wärme im allgemeinen keine sichtbaren Submikronen. Das beim Auflösen im einmal destillierten Wasser entstandene Sol enthielt eine grosse Zahl von kleinen Ultramikronen, die in einem Dunkelraum gerade exakt ausgezählt werden konnten, wenn die Lichtquelle (Gleichstrombogenlicht) ganz konstant blieb. In diesen Solen war auch eine sehr kleine Zahl von grösseren Submikronen zu sehen. Sie wurde festgestellt und blieb bei allen Versuchen dieselbe ($1{\cdot}5$ bis $3{\cdot}0 \cdot 10^8$ Teilchen). Solche vereinzelte Submikronen traten übrigens in gleicher Zahl auch beim Auflösen im doppelt destillierten Wasser auf.

Es wurde für alle Versuche 0·68 g Farbstoff auf 1 Liter angewendet. Da das benutzte Benzopurpurin 9·4% $Na_2SO_4$ und 8·95% $NaCl$ enthielt, betrug die Äquivalentkonzentration bei Verwendung von 0·68 g Farbstoff: $\frac{0{\cdot}68 \cdot 0{\cdot}8165}{724{\cdot}40} = 7{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ Äquivalente Farbstoff im Liter. An Natriumionen als Verunreinigung aus dem Farbstoff waren $1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Äquivalente im Liter vorhanden. Die Natur der Verunreinigung im nur einmal destillierten Wasser konnte nicht bestimmt werden; eine Probe des Wassers, die durch Eindampfen konzentriert wurde, gab negative Resultate bei der Prüfung auf die gewöhnlich vorkommenden Ionen. Der gleiche Effekt wie im einmal destillierten Wasser, das Auftreten von kleinen Submikronen beim Dispergieren des Farbstoffs, wurde im doppelt destillierten Wasser beobachtet, wenn auf 1 Liter 10 Milliäquivalente reines Natriumchlorid zugesetzt wurden. Beim Lösen von 0·68 g Benzopurpurin in 1 Liter kaltem Wasser, das einmal destilliert war, wurden $3{\cdot}53 \cdot 10^9$ Teilchen im Kubikzentimeter gezählt, mit doppelt destilliertem Wasser, dem 10 Milliäquivalente $NaCl$ im Liter zugesetzt waren, ergaben sich $3{\cdot}45 \cdot 10^9$ Teilchen pro Kubikzentimeter, also war die Teilchenzahl praktisch dieselbe. Offenbar ist im einfach destillierten Wasser ein guter Koagulator oder ein Stoff, der die Aufteilung zu Amikronen verhindert, vorhanden.

Die Zerteilungen im doppelt destillierten Wasser lassen allerdings beim Zusatz von *NaCl* sehr langsam stäbchenförmige Ultramikronen entstehen. Sie koagulieren aber frisch hergestellt rasch perikinetisch in normaler Weise. Die rasche perikinetische Koagulation solcher kleiner Teilchen von beinahe molekularen Dimensionen führt schon in wenigen Sekunden zu Koagulaten von kugeliger Form, die dann normal weiterkoagulieren. Dass die primären Amikronen kugelig waren, können wir natürlich nicht behaupten. Die Submikronen, die wir im Ultramikroskop sahen, hatten nicht die Gestalt von Stäbchen, sie waren sphärisch. Frisch hergestellte Auflösungen von Benzopurpurin in einmal und auch zweimal destilliertem Wasser wurden bei den folgenden Versuchen gebraucht.

Zur Prüfung des Koagulationsverlaufs wurde die Gleichung von SMOLUCHOWSKI verwendet:

$$\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + \frac{2}{3}\nu_0 t \frac{A}{\varrho}\frac{kT}{N\cdot\eta}}.$$

$\nu_t$ = Teilchenzahl, $t$ Sekunden nach Beginn der Koagulation,
$\nu_0$ = Teilchenzahl zu Beginn der Koagulation,
$t$ = Zeit, in Sekunden gemessen, nach Beginn der Koagulation,
$A$ = Radius der Wirkungssphäre, also Attraktionsradius eines Teilchens,
$\varrho$ = Radius des kugelförmigen Teilchens,
$k$ = Gaskonstante $(83{\cdot}19 \cdot 10^6)$,
$N$ = AVOGADROsche Zahl $(60{\cdot}6 \cdot 10^{22})$,
$T$ = Absolute Temperatur,
$\eta$ = Innere Reibung des Dispersionsmittels.

Bei 18° ist für wässerige Systeme $\frac{2k\cdot T}{3N\cdot\eta} = 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12}$. Die Gleichung lautet bei 18°:

$$\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12}\nu_0 t \frac{A}{\varrho}}.$$

Nach Messung von $\nu_0$, $\nu_t$ und $t$ kann $\frac{A}{\varrho}$, das Verhältnis von Attraktionsradius zu Teilchenradius, berechnet werden. Der Wert liegt normalerweise sehr nahe an 2, was bedeutet, dass die Koagulation eintritt, wenn die Teilchen sich beinahe berühren.

Sind mehr als $10^{12}$ Teilchen im Kubikzentimeter vorhanden, so ist für alle Zeiten, die grösser als 20 Sekunden sind, der Wert 1 im

Nenner obiger Gleichung gegenüber dem Ausdruck $2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \nu_0 t \frac{A}{\varrho}$ zu vernachlässigen, der dann über 100 ist. Die Gleichung vereinfacht sich dann zu

$$\nu_t = \frac{1}{2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \frac{A}{\varrho} t}.$$

Die Teilchenzahl $\nu_t$ zur Zeit $t$ ist umgekehrt proportional der Zeit, sie ist dann unabhängig von der Anfangsteilchenzahl im System. Bei sehr grosser Anfangsteilchenzahl können wir also $\frac{A}{\varrho}$ aus $\nu_t$ und $t$ ohne Kenntnis von $\nu_0$ berechnen.

Die Zählung der Teilchen wurde bei dieser Koagulation nach der Methode von P. Tuorila[1]) vorgenommen; es wurde kontinuierlich ohne Zusatz von Schutzkolloid ausgezählt. Die dabei gewählten Zeiten, vom Koagulationsbeginn an gerechnet, waren im allgemeinen: 120 bis 180, 240 bis 300, 360 bis 420, 480 bis 540, 840 bis 960, 1440 bis 1560, 2340 bis 2460 und 3540 bis 3660 Sekunden. Gewöhnlich wurden vier bis sechs getrennte Versuche durchgeführt, aus denen das Mittel genommen wurde. Der Fehler des Mittels wurde nach der Formel $m = \pm \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n(n-1)}}$ berechnet ($m$ mittlerer Fehler des Mittelwertes, $f$ Fehler der Einzelbeobachtung, $\Sigma f^2$ Summe der Fehlerquadrate der Einzelbeobachtungen, $n$ Anzahl der Beobachtungen). Die Gesamtzahl der Einzelbeobachtungen war im allgemeinen nicht kleiner als 400, in den späteren Zeitpunkten der Koagulation wurden gewöhnlich mehr als 1000 Beobachtungen ausgewertet. Die Anfangsteilchenzahl wurde durch mindestens 1000 Zählungen bestimmt, und der mittlere Fehler des Mittelwertes wurde nach der mitgeteilten Formel berechnet.

Die in den folgenden Tabellen 1, 2 und 3 für die Beobachtungszeiten $t$ berechneten Werte $\nu_t$ ber. wurden so erhalten, dass man die Mittelwerte von $\frac{A}{\varrho}$ benutzte, die aus den Beobachtungen von $\frac{A}{\varrho}$ berechnet wurden. Bei den späteren Versuchen mit stäbchenförmigen Teilchen, bei denen $\frac{A}{\varrho}$ nicht konstant ist, wurde für die Berechnungen ein Wert von $\frac{A}{\varrho} = 2$ angenommen.

---

[1]) P. Tuorila, Kolloidchem. Beih. **22**, 191 bis 344, speziell S. 265 bis 267. 1926.

Tabelle 1.

**Rasche perikinetische Koagulation eines Sols mit kleinen annähernd kugelförmigen Submikronen (Benzopurpurin).** Benzopurpurin in einfach destilliertem Wasser, 5mal verdünnt. Konzentration des Farbstoffs $1\cdot54 \cdot 10^{-4}$ mol. $11\cdot8 \cdot 10^{8}$ kleine Ultramikronen im Kubikzentimeter. Koagulator: 0·2 mol. $SrCl_2$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$[1] | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $11\cdot80 \cdot 10^8 \pm 0\cdot60 \cdot 10^8$ | — | — |
| 150 | $6\cdot86 \cdot 10^8 \pm 1\cdot00 \cdot 10^8$ | $6\cdot05 \cdot 10^8$ | 1·53 |
| 270 | $3\cdot98 \cdot 10^8 \pm 0\cdot16 \cdot 10^8$ | $4\cdot36 \cdot 10^8$ | 2·34 |
| 390 | $3\cdot15 \cdot 10^8 \pm 0\cdot32 \cdot 10^8$ | $3\cdot40 \cdot 10^8$ | 2·23 |
| 510 | $2\cdot43 \cdot 10^8 \pm 0\cdot30 \cdot 10^8$ | $2\cdot79 \cdot 10^8$ | 2·41 |
| 900 | $1\cdot86 \cdot 10^8 \pm 0\cdot90 \cdot 10^8$ | $1\cdot76 \cdot 10^8$ | 1·84 |
| 1500 | $1\cdot26 \cdot 10^8 \pm 0.10 \cdot 10^8$ | $1\cdot13 \cdot 10^8$ | 1·75 |
| | | | Mittel: **2·02** |

Die Tabelle 1 zeigt, dass das Verhältnis $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ normal ist (2·02). Die Teilchen koagulieren, wie es die Theorie von SMOLUCHOWSKI verlangt.

Eine andere Versuchsreihe, die nicht besonders angeführt ist, ergab bei einer Anfangsteilchenzahl von $9\cdot63 \cdot 10^8$ Teilchen im Kubikzentimeter einen Mittelwert von 2·47 für $\frac{A}{\varrho}$.

Für beide Versuchsreihen berechnet sich also im Mittel das Verhältnis von $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ zu 2·25.

Es sei noch eine zweite Versuchsreihe mit rascher perikinetischer Koagulation eines amikroskopischen Benzopurpurinsols, das in zweimal destilliertem Wasser hergestellt wurde, angeführt (siehe Tabelle 2).

Nach der Tabelle 2 koaguliert auch das frisch hergestellte amikroskopische Benzopurpurinsol normal nach v. SMOLUCHOWSKI. Das Verhältnis $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ ist 2·40.

Der Versuch wurde unter denselben Verhältnissen mit einem amikroskopischen Benzopurpurinsol wiederholt, das $6\cdot9 \cdot 10^{-6}$ mol. war.

[1]) $m$ ist der mittlere Fehler der Beobachtungsreihe.

Tabelle 2. **Rasche perikinetische Koagulation eines Sols mit Amikronen (Benzopurpurin).** Benzopurpurin in zweimal destilliertem Wasser, 1000mal verdünnt. Konzentration des Farbstoffs $7{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$ mol. Lösung optisch leer. Koagulator: 0·2 mol. $SrCl_2$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\nu_t$ ber.[1]) | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | — | $\infty$ | — |
| 600 | $2{\cdot}25 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}09 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}61 \cdot 10^8$ | 2·78 |
| 1200 | $1{\cdot}31 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}31 \cdot 10^8$ | 2·39 |
| 1800 | $1{\cdot}03 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}87 \cdot 10^8$ | 2·02 |
| | | | Mittel: **2·40** |

das also 10mal **konzentrierter** verwendet wurde als das Sol, das in Tabelle 2 beschrieben ist:

Tabelle 2a. **Rasche perikinetische Koagulation eines Sols mit Amikronen.** (Benzopurpurin, etwa 10mal konzentrierter als beim Versuch der Tabelle 2.) Benzopurpurin in zweimal destilliertem Wasser, Verdünnung: 111mal ursprüngliches Sol verdünnt. Konzentration des Farbstoffs $6{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$ mol. Lösung optisch leer. Koagulator: 0·2 mol. $SrCl_2$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | — | $\infty$ | — |
| 600 | $2{\cdot}52 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}21 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}97 \cdot 10^8$ | 2·49 |
| 1200 | $1{\cdot}55 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}11 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}49 \cdot 10^8$ | 2·02 |
| 1800 | $1{\cdot}14 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}99 \cdot 10^8$ | 1·83 |
| | | | Mittel: **2·11** |

Auch hier liegt der Mittelwert von $\frac{A}{\varrho}$ zwischen 2 und 3; er ist 2·11. Die Mittelwerte von $\frac{A}{\varrho}$ aus den Tabellen 2 und 2a für amikroskopische Benzopurpurinsole ergeben 2·26; für submikroskopische 2·25. Diese

[1]) Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$\nu_t \text{ ber.} = \frac{1}{2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{A}{\varrho} \cdot t}.$$

vier untersuchten Sole verhalten sich bei der raschen perikinetischen Koagulation genau wie kugelförmige Sole nach M. v. SMOLUCHOWSKI.

Bei den amikroskopischen Benzopurpurinsolen (Tabellen 2 und 2a) beobachtet man einen kleinen, aber regelmässigen Abfall der $\frac{A}{\varrho}$-Werte. P. TUORILA fand das gleiche bei der raschen perikinetischen Koagulation amikroskopischer Goldsole, und bereits R. ZSIGMONDY und A. WESTGREN fanden Ähnliches.

Wir haben allerdings keinen genauen Einblick in die Gestalt der Amikronen von Benzopurpurin, die die amikroskopischen Lösungen bilden. R. ZSIGMONDY[1]) hat wohl sehr sorgfältig den osmotischen Druck, den Gefrierpunkt und die Leitfähigkeit dieser Zerteilungen gemessen und hat auch gezeigt, dass die Ultramikronen durch die undurchlässigsten Ultrafeinfilter zurückgehalten werden; aber er konnte nicht die Gestalt der Partikel mit einiger Sicherheit feststellen. Da man im Spaltultramikroskop keinen Tyndallkegel in den amikroskopischen Zerteilungen erkennen kann, ist es wahrscheinlich, dass die Durchmesser der Amikronen kleiner als 5 $\mu\mu$ sind.

### C. Die rasche perikinetische Koagulation von stäbchenförmigen Ultramikronen.

#### 1. Herstellung der Systeme und Methodik der Messung.

##### a) Herstellung der Systeme.

*α) Die Vanadinpentoxydsole.*

Alle Versuche wurden an zwei gealterten Solen vorgenommen, die nach E. MÜLLERS Methode[2]) hergestellt wurden. Wir danken Herrn Dr. H. GESSNER, der diese Sole herstellte, für die freundliche Überlassung des Materials. Beide Sole waren über 6 Jahre alt.

Das eine Sol enthielt 2·25 g $V_2O_5$ im Liter. Für die Zählungen wurde es auf das 500fache verdünnt. Die Stäbchen waren 2 bis 9 $\mu$ lang. Das ursprüngliche Sol enthielt $3{\cdot}25 \cdot 10^{11}$ Teilchen im Kubikzentimeter. Wenn wir die Länge der Stäbchen zu 5 $\mu$ annehmen und die Dichte des Vanadinpentoxyds zu 4·50[3]), dann wird die Dicke des Stäbchens $2 \cdot 10^{-6}$ cm $= 20\ \mu\mu$, und das Verhältnis Länge zu Dicke ist 250:1.

---

[1]) R. ZSIGMONDY, Z. physikal. Chem. **111**, 211. 1924. [2]) E. MÜLLER, Kolloid-Ztschr. **8**, 302. 1911. Vgl. H. GESSNER, Kolloidchem. Beih. **19**, 213 bis 297, speziell S. 218. 1924. [3]) H. GESSNER, Kolloidchem. Beih. **19**, 241. 1924.

Das andere Sol enthielt 0·8 g $V_2O_5$ im Liter. Es war amikroskopisch. Bei 100facher Verdünnung war der Tyndallkegel sehr stark.

Beim Verdünnen dieser Sole mit Wasser tritt Lösung der Ultramikronen auf, was bereits von G. Wiegner, I. Magasanik und H. Gessner[1]) nachgewiesen wurde. Um diesen störenden Effekt möglichst niedrig zu halten, wurde das zu untersuchende Sol für jeden Versuch durch Verdünnen frisch aus dem Ausgangssol hergestellt. Man verdünnte meist 100mal für den Versuch oder je nach Massgabe für das Zählen und die Koagulation.

Ein besonderer Versuch, der angestellt wurde, um die Geschwindigkeit der Teilchenabnahme unter bestimmten Verhältnissen nach dem Verdünnen zu ermitteln, ergab, dass nach dem Verdünnen der Ausgangslösung um das 100fache die Teilchenzahl während der ersten 6 Stunden um 2·9% in der Stunde abnimmt. In den meisten Fällen wurde das 100mal verdünnte Sol zu Beginn und am Ende der Versuchsreihe gezählt, und der Mittelwert wurde zur Berechnung der Anfangszahl verwendet.

β) Die Benzopurpurinsole.

Die Sole, die verwendet wurden, enthielten 0·68 g Farbstoff in 1 Liter Dispersionsmittel, was, wie schon erwähnt, $7{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ Mol Farbstoff und $1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Mol Natrium im Liter entspricht. Die fast optisch leeren Zerteilungen wurden zuerst in warmem doppelt destillierten Wasser hergestellt. Dann wurden wechselnde Mengen von Natriumchlorid zugesetzt, um Stäbchen von verschiedener Länge zu erhalten. Diese Sole wurden 50 bis 200mal zur Koagulation und zum Auszählen verdünnt. Die Lösungsgeschwindigkeit dieser Benzopurpurinstäbchen war viel kleiner als die der Vanadinpentoxydultramikronen. Man konnte die Auflösung der Teilchen vernachlässigen.

**b) Methodik des Zählens unter Parallelrichtung der Stäbchen mit Wechselstrom.**

Bisher wurde noch nicht quantitativ untersucht, welcher prozentische Anteil der Stäbchen im Spaltultramikroskop bei horizontaler Beleuchtung sichtbar gemacht werden kann. Man hat die Meinung vertreten, dass nur Stäbchen, die in einem grösseren Winkel als 60° zur Richtung des einfallenden Lichtstrahls stehen, sichtbar gemacht

[1]) G. Wiegner, I. Magasanik und H. Gessner, Kolloid-Ztschr. **30**, 145 bis 165. 1922. Ferner H. Gessner, Kolloidchem. Beih. **19**, 213 bis 297, speziell S. 229. 1924.

werden können[1]). Im Kardioidultramikroskop sollte man alle Stäbchen sehen, es wäre aus diesem Grunde der für das Zählen geeignetste Apparat; aber die Schwierigkeit ist, dass die Stäbchen an der Wand der engen Kammer koagulieren und sich dort auch sehr rasch auflösen. Ein quantitativer Vergleich beim Auszählen der Teilchen im Spaltultramikroskop und im Kardioidultramikroskop gab kein befriedigendes Ergebnis.

Wir lösten die Aufgabe des quantitativen Auszählens der Stäbchen auf andere Weise. Das Spaltultramikroskop eignet sich nach unseren langjährigen Erfahrungen entschieden am besten zu allen quantitativen Zählversuchen. Wir entschlossen uns, bei seiner Verwendung zu bleiben und durch Anlegen eines Wechselstroms die Teilchen beim Zählen parallel zur Stromrichtung zu stellen, so dass sie alle ausgezählt werden konnten. Schon H. R. Kruyt hat gezeigt, dass eine Wirkung des elektrischen Stroms auf stäbchenförmigen Kolloide darin besteht, dass das Gesichtsfeld dadurch aufgehellt wird; aber das Phänomen wurde nicht quantitativ in Angriff genommen, vielleicht wegen der ungünstigen Gestalt der Stäbchen, die 500 $\mu\mu$ lang und 30 $\mu\mu$ dick waren. Das Müllersche Sol, das wir verwenden konnten, war günstiger in bezug auf die Längenausdehnung (5 $\mu$), vielleicht nicht ganz so günstig in der Dickenentwicklung (20 $\mu\mu$). Im Spaltultramikroskop konnten ohne Strom auch Ultramikronen gezählt werden, die das Aussehen von kleinen kugeligen Ultramikronen hatten. Das waren offenbar Teilchen, die annähernd parallel zur Achse des Mikroskops und senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl standen. Man könnte danach die Zahl der sichtbaren Teilchen auf etwa zwei Drittel der total vorhandenen einschätzen, da man die Stäbchen senkrecht zur Mikroskopachse und parallel zur Lichtachse nicht sieht. Die quantitativen Studien an Vanadinpentoxyd (nicht an Benzopurpurin) bestätigen diese Schätzung einigermassen.

Zum Zählen unter gleichzeitigem Anlegen eines Wechselstromfeldes wurde eine Kammer gebraucht, wie sie P. Tuorila[2]) für seine Kataphoresemessungen benutzte, nur waren die Elektroden enger aneinander (etwa 2 cm), damit die Parallelrichtung leicht und vollständig erfolge. Man verwendete einen Wechselstrom von 110 Volt mit 60 Wechseln in der Sekunde. Dadurch wurde eine sehr gute Parallel-

[1]) H. R. Kruyt, Kolloid-Ztschr. **19**, 161. 1916. [2]) P. Tuorila, Kolloid-Ztschr. **44**, 11 bis 22. 1928.

richtung der Stäbchen zwischen den Elektroden senkrecht zur Lichtrichtung erreicht. Einige Strömungen der Flüssigkeit störten zuerst, sie konnten leicht durch Höher- oder Tieferstellen der Küvette vermieden werden, bis man zur Einstellungstiefe kam, in der keine Strömungen stattfanden. Dies trat nicht allzu weit vom Deckglas ein. Die Bewegung der Flüssigkeit war offenbar Konvektionsströmung, die Richtung wechselte bei verschiedenen Experimenten und in verschiedenen Tiefen.

Es wurde nun in der üblichen Weise die Zählung ohne elektrischen Strom und nach Einschaltung des elektrischen Stroms vorgenommen.

Das Resultat war folgendes:

Das Verhältnis der Teilchenzahl ohne Strom zur Teilchenzahl nach Gleichrichtung durch den Strom war unabhängig von der Zahl der Teilchen im System (bei Anwendung der üblichen Zahl von 0·2 bis 0·6 Teilchen auf eine Netzeinheit des Okularmikrometers von 81 $\mu^2$).

Im Mittel aus sechs Experimenten bei verschiedenen Verdünnungen des gleichen Vanadinpentoxydsols, wobei jeder Versuch 1000 bis 1600 Zählungen umfasste, fand man das Verhältnis der ungerichteten Ultramikronenzahl zur gerichteten Ultramikronenzahl wie

$$(1{\cdot}49 \pm 0{\cdot}06) : 1.$$

Bei den folgenden Experimenten ist nur die Anfangsteilchenzahl im System, in dem noch keine Koagulation stattgefunden hat, mit dieser Verhältniszahl multipliziert. Schon 15 oder 30 Sekunden nach Beginn der raschen perikinetischen Koagulation ist die Zahl der Primärteilchen, die zurückbleiben, zu klein geworden, um noch als solche gezählt werden zu können. Die Sekundärteilchen, die bei der raschen Koagulation entstehen, sind sicher alle im Spaltultramikroskop sichtbar, so dass dann keine Korrektur anzubringen ist.

Die Parallelorientierung der Teilchen durch den Wechselstrom ist wahrscheinlich ein rein mechanischer Vorgang[1]). Die Stäbchen müssen sich schnell zwischen den Elektroden hin- und herbewegen und erfahren bei der Bewegung den geringsten Widerstand, wenn sie entlang den Stromlinien liegen. Deshalb nehmen sie diese Lage ein. Die Brownsche Bewegung hört nicht auf, sie wird zu einer Reihe von Vibrationen um eine mittlere Stellung, um die Lage der elektrischen Kraftlinien.

Bei unseren Versuchsbedingungen mit Vanadinpentoxyd war die

---

[1]) A. Szegvary und E. Wigner, Kolloid-Ztschr. **33**, 218 bis 222. 1923.

Wirkung des Stroms nicht so stark, dass eine wahrnehmbare Verlängerung der Stäbchen auftrat, wie das THE SVEDBERG bei seinen Methoden zur Kataphoresemessung mittels Wechselstrom beobachtete. Die Vergrösserung unseres Spaltultramikroskops betrug überdies nur ein Drittel bis ein Viertel von der, die THE SVEDBERG anwandte, was einen möglichen Effekt verdecken könnte.

Auch die Stäbchen des Benzopurpurins erfuhren eine gute Parallelrichtung entlang den elektrischen Kraftlinien zwischen den Elektroden. Verwendet wurde ein Benzopurpurinsol nach Zusatz von 10 Millimol Natriumchlorid; es war 7 Tage alt und hatte Stäbchen, die kürzer als 2 $\mu$ waren; ein anderes Sol, das 14 Tage gealtert war und Stäbchen von 2 bis 5 $\mu$ Länge hatte, wurde nach Zusatz von 30 Millimol Natriumchlorid benutzt. Die Zählungen der Ultramikronen gaben in diesen Solen zunächst dieselben Werte, ob man die Stäbchen durch den elektrischen Strom orientierte oder nicht. Man brauchte deshalb keine Korrektur für die Zählung der anfänglichen Primärteilchen bei diesen Solen anzubringen. Waren aber die Benzopurpurine älter (5 Monate alt) und hatten die Stäbchen Längen von 5 bis 10 $\mu$ erreicht, so war das Verhältnis der Zahl der gerichteten Stäbchen zu der der ungerichteten nicht mehr 1, sondern **1·11** und **1·13**. In den jungen Solen von Benzopurpurin (7 Tage und 14 Tage alt) können also noch die Stäbchen, die parallel der Lichtrichtung stehen, ausgezählt werden, sie sind noch dick genug im Verhältnis zur Länge, und der Untergrund des Gesichtsfelds ist so dunkel, dass selbst schwache Beugungspunkte darauf gesehen werden. In den älteren Solen von Benzopurpurin mit den längeren Stäbchen dagegen wird das gesamte Gesichtsfeld des Ultramikroskops so stark aufgehellt, dass sich dann zunehmend die schwachen Beugungspunkte der Stäbchen, die mit der Lichtrichtung parallel oder annähernd parallel stehen, der Zählung entziehen. Vielleicht haben die Stäbchen beim Längenwachstum auch etwas an Dicke abgenommen, doch erscheint uns das weniger wahrscheinlich. Bei den folgenden Versuchen wurden die 7 und 14 Tage alten Benzopurpurinsole ohne Zahlenkorrektur benutzt.

**c) Auszählung der koagulierenden Teilchen nach der Gelatinemethode von R. Zsigmondy und der kontinuierlichen Methode von P. Tuorila.**

Die Zählungen, über die in den bisherigen Versuchen berichtet worden ist, sind alle nach der Methode von P. TUORILA (kontinuierliches Auszählen) angestellt. Bei Solen mit langen Stäbchen ist aber

die Methode nicht gut anwendbar, weil das Rühren während des Einfüllens in die Küvette des Ultramikroskops die Koagulation empfindlich verändert. Die Methode des kontinuierlichen Auszählens wurde deshalb nur bei den kürzeren Benzopurpurinstäbchen gebraucht, zumal die Schutzkolloidmethode für Benzopurpurin so grosse Gelatinemengen als Schutzkolloid erfordert, dass die Gelatineteilchen bei den Zählungen stören[1]). Für längere Vanadinpentoxydstäbchen hat sich aber die Schutzkolloidmethode nach R. ZSIGMONDY als brauchbar erwiesen. Gelatine schützt nachweisbar Vanadinpentoxyd. Auf 2·1 mg $V_2O_5$ braucht man etwa 1 mg Gelatine zum Schützen[2]). Der Vorteil der Gelatineschutzmethode gegenüber der Methode des kontinuierlichen Auszählens ist der, dass bei der Gelatinemethode während des Koagulationsvorgangs das flockend wirkende Schütteln vermieden wird, das nach der kontinuierlichen Methode bei längeren Stäbchen so stark stört. Die Endkonzentration Gelatine, in der die Vanadinpentoxydsole geschützt wurden, betrug bei den unten angeführten Versuchen 0·0021%. Die Zahl der Gelatineultramikronen am Tage der Herstellung variierte dann von $0{\cdot}1 \cdot 10^8$ bis $0{\cdot}2 \cdot 10^8$ Teilchen im Kubikzentimeter. Da die Teilchenzahl im Laufe der Zeit rasch zunahm, wurden nur frisch hergestellte Gelatinelösungen gebraucht. Viele der Gelatineteilchen waren so klein, dass sie bei Gegenwart der grösseren Vanadinpentoxydstäbchen nicht gezählt werden konnten, andere setzten sich beim Koagulieren an der Längsseite der $V_2O_5$-Stäbchen an, so dass die Gelatineteilchen während der Koagulation der $V_2O_5$-Teilchen vernachlässigt werden konnten.

Man beobachtete ferner, dass durch Zusatz von Gelatine zu $V_2O_5$-Solen eine Vermehrung der sichtbaren Teilchenzahl eintrat. Die Stäbchen wurden überdies etwas dicker. Dieser Effekt kommt wahrscheinlich der Koagulation der gelösten Vanadinsäure durch Gelatine zu.

Das $V_2O_5$-Sol enthielt $2{\cdot}39 \cdot 10^8$ sichtbare Teilchen im Kubikzentimeter, entsprechend $3{\cdot}56 \cdot 10^8$ Gesamtteilchen, nach Anbringung der Zahlenkorrektur. Nach Zusatz von 0·25 cm³ einer 0·25%igen

[1]) Ein gealtertes Bemzopurpurinsol mit 30 Millimol Kochsalz wurde zum Zählen 200mal verdünnt. Es enthielt $3{\cdot}3 \cdot 10^8$ Stäbchen im Kubikzentimeter, die 6 μ bis 8 μ lang waren. Die Farbstoffmenge betrug 0·34 mg in 100 cm³, zum Schützen waren 3·7 mg Gelatine auf 100 cm³ nötig; die Schutzwirkung der Gelatine auf Benzopurpurin ist also sehr schwach. Man braucht an Gelatine ungefähr die 10fache Menge des Farbstoffs, um ihn zu schützen. [2]) Nach R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 5. Aufl. II. Teil. S. 28. 1927 braucht man auf 60 mg kolloides Gold 1 bis 0·5 mg Gelatine zum Schützen.

Gelatine auf 25 cm³ des $V_2O_5$-Sols wurden $3{\cdot}27 \cdot 10^8$ sichtbare Ultramikronen gezählt, die Gelatine selber enthielt nur $0{\cdot}15 \cdot 10^8$ Ultramikronen. Im Falle der langsamen Koagulation, wo noch Primärteilchen neben Sekundärteilchen vorhanden sind, macht diese Vermehrung die Korrektur der sichtbaren Teilchenzahlen auf totale Teilchenzahlen unnötig.

Die Schutzwirkung von Gelatine auf $V_2O_5$ ist früher nicht beschrieben worden. H. Gessner[1]) fand Koagulationswirkung der Gelatine; aber er verwendete hohe $V_2O_5$- und nur niedrige Gelatinekonzentrationen.

### 2. Abweichung des raschen Koagulationsverlaufs der Stäbchen von dem nach M. v. Smoluchowski für Kugeln berechneten.

#### a) Abhängigkeit des Koagulationsverlaufs von der Länge der Stäbchen.

Je länger die Stäbchen sind, um so stärker ist die Abweichung des Koagulationsverlaufs von dem nach Smoluchowski für Kugeln berechneten, um so schneller verläuft ceteris paribus die rasche Koagulation.

Das Verhältnis von Attraktionsradius zu Teilchenradius $\frac{A}{\varrho}$ hat einen Wert annähernd 2 in der Gleichung:

$$\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \nu_0 \cdot t \cdot \frac{A}{\varrho}},$$

wenn das normale Verhalten bei der Koagulation auftritt. Die Kugeln adhärieren, wenn sie sich nahezu berühren. Ist der Wert von $\frac{A}{\varrho}$ grösser als 2, so heisst das, dass die Koagulation schneller verläuft, als sie normal für Kugeln berechnet wird. Wir können auch in der Gleichung:

$$\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \nu_0 \cdot t \cdot \frac{A}{\varrho}}$$

die Werte für $\nu_t$ berechnen, die unter der Annahme entstehen, dass $\frac{A}{\varrho} = 2$ ist. Die $\nu_t$-Werte, die auf diese Weise berechnet werden, verglichen mit den beobachteten $\nu_t$-Werten, geben einen direkten Vergleich der Unterschiede in den Teilchenzahlen. Beide Berechnungen sind in den Tabellen angewendet worden.

[1]) H. Gessner, Kolloidchem. Beih. 19, 213 bis 297. 1924.

*a*) Abhängigkeit des Koagulationsverlaufs von der anfänglichen Stäbchenlänge im gleichen System.

Die nächsten Tabellen 3 und 4 zeigen, dass die Abweichungen der Koagulation von Benzopurpurinstäbchen im Vergleich zu der von Kugeln um so grösser werden, je länger die Stäbchen sind.

Koagulation von Benzopurpurinstäbchen.

Tabelle 3. Rasche perikinetische Koagulation von kürzeren Benzopurpurinstäbchen. Benzopurpurin mit 10 Millimol *NaCl*, 7 Tage gealtert. Stäbchenlänge kürzer als 2 $\mu$. Ursprüngliches Sol 8mal verdünnt (9·63 · 10⁻⁵ mol.). Koagulator: 0·2 mol. $SrCl_2$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $10{\cdot}00 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}26 \cdot 10^8$ | $10{\cdot}00 \cdot 10^8$ | — |
| 150 | $1{\cdot}59 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}14 \cdot 10^8$ | $5{\cdot}56 \cdot 10^8$ | 13·3 |
| 270 | $1{\cdot}52 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}15 \cdot 10^8$ | $4{\cdot}11 \cdot 10^8$ | 7·8 |
| 390 | $1{\cdot}54 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}07 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}26 \cdot 10^8$ | 5·3 |
| 510 | $1{\cdot}34 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}09 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}70 \cdot 10^8$ | 4·8 |
| 900 | $1{\cdot}16 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}11 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}73 \cdot 10^8$ | 3·2 |
| 1500 | $0{\cdot}90 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}07 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}11 \cdot 10^8$ | 2·5 |
| 2400 | $0{\cdot}77 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}73 \cdot 10^8$ | 1·9 |
| 3600 | $0{\cdot}48 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}50 \cdot 10^8$ | 2·1 |

Tabelle 4. Rasche perikinetische Koagulation von längeren Benzopurpurinstäbchen. Benzopurpurin mit 30 Millimol *NaCl*, 7 Tage gealtert. Stäbchenlänge 2 bis 5 $\mu$. Ursprüngliches Sol 30mal verdünnt (2·57 · 10⁻⁵ mol.). Koagulator: 0·2 mol. $SrCl_2$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $10{\cdot}00 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}34 \cdot 10^8$ | $10{\cdot}00 \cdot 10^8$ | — |
| 150 | $0{\cdot}62 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $5{\cdot}56 \cdot 10^8$ | 38·0 |
| 270 | $0{\cdot}55 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $4{\cdot}11 \cdot 10^8$ | 23·9 |
| 390 | $0{\cdot}54 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}26 \cdot 10^8$ | 16·9 |
| 510 | $0{\cdot}60 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}70 \cdot 10^8$ | 11·6 |
| 900 | $0{\cdot}50 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}73 \cdot 10^8$ | 7·9 |
| 1500 | $0{\cdot}55 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}11 \cdot 10^8$ | 4·3 |
| 2400 | $0{\cdot}43 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}73 \cdot 10^8$ | 3·5 |
| 3600 | $0{\cdot}36 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}50 \cdot 10^8$ | 2·8 |

Die Tabellen 3 und 4 zeigen in der letzten Vertikalspalte, dass das Verhältnis Attraktionsradius zu Teilchenradius namentlich im

Anfang der Koagulation viel grösser als 2 ist (bei kürzeren Stäbchen 13·3 nach 150 Sekunden, bei längeren Stäbchen 38·0 nach der gleichen Zeit). Die Koagulation der Stäbchen verläuft also viel rascher als die von Kugeln, was ein Vergleich der Teilchenzahlen in der zweiten mit denen in der dritten Vertikalspalte ergibt, der deutlich zeigt, dass für die gleichen Zeiten stets viel weniger Teilchen ($\nu_t$ beob.) ausgezählt werden, als man für Kugeln berechnet ($\nu_t$ ber.). Mit fortschreitender Zeit werden die $\frac{A}{\varrho}$-Werte, die man beobachtet, kleiner. Die Zahlen nähern sich immer mehr dem Wert 2. Die Koagulation der Stäbchen ähnelt zunehmend der Koagulation der Kugeln, was sehr einleuchtend ist, da die Polyonen immer kugelförmiger werden.

Um die Unterschiede im Koagulationsverlauf graphisch zur Anschauung zu bringen, können wir folgendes Verfahren wählen:

Die Smoluchowskische Gleichung

$$\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + \frac{2}{3}\nu_0 t \frac{A}{\varrho}\frac{kT}{N\eta}}$$

schreiben wir so:

$$\frac{1}{\nu_t} = \frac{1}{\nu_0} + \frac{2}{3} t \frac{kT}{N\eta}\frac{A}{\varrho}.$$

Wenn nun $\frac{1}{\nu_t}$ in ein rechtwinkliges Koordinatensystem als Ordinate und die Zeit $t$ als Abszisse aufgetragen werden, so erhalten wir eine Gerade, wenn die Werte von $\frac{A}{\varrho}$ konstant sind. Auf der Ordinatenachse wird von dieser Geraden der reziproke Wert der Anfangsteilchenzahl $\frac{1}{\nu_0}$ abgeschnitten. Wird die Anfangsteilchenzahl $\nu_0$ variiert und ist $\frac{A}{\varrho}$ konstant, so erhalten wir eine Reihe von parallelen Geraden, die die Ordinatenachse in Ordinaten von den Werten $\frac{1}{\nu_0}$, $\frac{1}{\nu_0'}$, usw. schneiden.

Wenn für irgendein System in einem Zeitwert $\frac{A}{\varrho}$ grösser als 2 ist, dann wird der Kurvenverlauf steiler als der für die Kurven mit dem Verhältnis $\frac{A}{\varrho} = 2$. So zeigt uns der graphische Verlauf direkt, wie sich die Koagulation in jedem Zeitpunkt abspielt, was nicht aus

den $\frac{A}{\varrho}$-Werten der Tabelle direkt abgelesen werden kann, weil diese Werte stets vom Anfangspunkt $t = 0$ aus berechnet sind. Die folgende Fig. 1 gibt die Beobachtungen der Tabellen 3 und 4 wieder.

Die Abszissenwerte sind die Zeiten nach Koagulationsbeginn in Sekunden, die Ordinaten sind die zugehörigen reziproken Teilchenzahlen. Die untere gestrichelte Gerade gibt den Koagulationsverlauf für die gleiche Zahl von kugelförmigen Teilchen nach M. v. SMOLU-

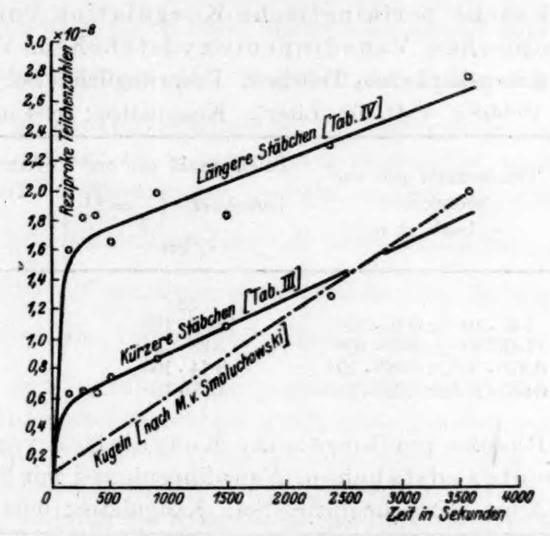



Fig. 1. Rasche perikinetische Koagulation von kürzeren und längeren Benzopurpurinstäbchen. (Koagulator: 0·2 mol. $SrCl_2$, vgl. Tabellen 3 und 4.)

CHOWSKI an, wenn $\frac{A}{\varrho} = 2$ ist. Die ausgezogenen Linien sind die Kurven für Benzopurpurin mit kürzeren Stäbchen (die weniger nach oben gebogene untere Linie) und mit längeren Stäbchen (die stark nach oben gebogene obere Linie). Beide Kurven weichen bei kleinen Zeiten im Anfang der Koagulation ziemlich stark nach oben über die Gerade hinaus ab, um so stärker, je länger die Stäbchen sind. Nach längeren Zeiten, etwa 1000 Sekunden, laufen aber die beiden Stäbchenkurven geradlinig und einander und auch der gestrichelten Geraden einigermassen innerhalb der relativ grossen Beobachtungsfehler parallel, anzeigend, dass nun die Koagulation der Polyonen mit gleicher Geschwindigkeit wie die der Kugeln verläuft.

## Koagulation von Vanadinpentoxydstäbchen.

Die nächsten Tabellen 5 und 6 zeigen den Koagulationsverlauf von zwei Vanadinpentoxydsolen, von denen das eine amikroskopisch, das andere submikroskopisch (Stäbchen 2 bis 9 $\mu$ lang) ist. Es geht auch aus diesen beiden Tabellen hervor, dass die Abweichung vom Koagulationsverlauf nach M. v. SMOLUCHOWSKI um so grösser ist, je länger die Stäbchen sind.

Tabelle 5. **Rasche perikinetische Koagulation von kürzeren amikroskopischen Vanadinpentoxydstäbchen.** Vanadinpentoxyd mit amikroskopischen Teilchen. Ursprüngliches Sol 100 mal verdünnt (0·008 g $V_2O_5$ im Liter). Koagulator: 0·04 mol. *NaCl*.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet[1] $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | — | $\infty$ | — |
| 150 | $1{\cdot}47 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}10 \cdot 10^8$ | $12{\cdot}56 \cdot 10^8$ | 17·0 |
| 300 | $1{\cdot}13 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}13 \cdot 10^8$ | $6{\cdot}28 \cdot 10^8$ | 11·1 |
| 600 | $0{\cdot}916 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}069 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}14 \cdot 10^8$ | 6.85 |
| 1200 | $0{\cdot}687 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}020 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}57 \cdot 10^8$ | 4·57 |

Tabelle 6. **Rasche perikinetische Koagulation von längeren Vanadinpentoxydstäbchen.** Vanadinpentoxyd mit Stäbchen von 2 bis 9 $\mu$ Länge. Ursprüngliches Sol. Koagulator: 0·04 mol. *NaCl*.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $8{\cdot}93 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}36 \cdot 10^8$ | $8{\cdot}93 \cdot 10^8$ | — |
| 150 | $0{\cdot}66 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | $5{\cdot}22 \cdot 10^8$ | 34·6 |
| 270 | $0{\cdot}64 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}92 \cdot 10^8$ | 20·2 |
| 390 | $0{\cdot}66 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}13 \cdot 10^8$ | 13·5 |
| 510 | $0{\cdot}65 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}07 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}61 \cdot 10^8$ | 10·5 |
| 900 | $0{\cdot}62 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}69 \cdot 10^8$ | 6·3 |
| 1500 | $0{\cdot}56 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}10 \cdot 10^8$ | 4·2 |
| 2400 | $0.48 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}72 \cdot 10^8$ | 3·2 |
| 3600 | $0{\cdot}40 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}49 \cdot 10^8$ | 2·5 |

[1]) Berechnung geschah nach der vereinfachten Formel:

$$\nu_t = \frac{1}{2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{A}{\varrho} \cdot t}.$$

Es ist auch aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, dass mit stäbchenförmigem Vanadinpentoxyd die Koagulation schneller geht als mit kugelförmigen Teilchen, wo $\frac{A}{\varrho}$ meist 2 ist. In der Zeit vom Beginn bis zur 150. Sekunde ist $\frac{A}{\varrho} = 17 \cdot 0$ beim amikroskopischen Sol und 34·6 beim submikroskopischen Sol mit den längeren Stäbchen. Ein direkter Vergleich der $\frac{A}{\varrho}$-Werte ist aber hier nicht angebracht, da die Anfangsteilchenzahlen nicht gleich sind. Später wird gezeigt werden, dass die $\frac{A}{\varrho}$-Werte um so grösser sind, je grösser die Anfangsteilchenzahl im Sol ist. Da im amikroskopischen Sol die Teilchenzahl wahrscheinlich sehr viel grösser war als im submikroskopischen Sol, wo nur $8 \cdot 93 \cdot 10^8$ Teilchen im Kubikzentimeter gezählt wurden, so sind auch die $\frac{A}{\varrho}$-Werte im amikroskopischen Sol höher beobachtet worden, als wenn nur $8 \cdot 93 \cdot 10^8$ amikroskopische Teilchen im Anfang vorhanden gewesen wären. Der Unterschied zwischen den $\frac{A}{\varrho}$-Werten im amikroskopischen und im submikroskopischen Sol wäre also noch grösser, wenn die Anfangsteilchenzahlen gleich gross gewesen wären. Ferner waren im amikroskopischen Sol die Aggregate dichter als im ultramikroskopischen Sol, und sie zeigten geringere Neigung, sich wieder aufzuteilen, wodurch die Koagulation des amikroskopischen Sols auch etwas rascher erscheint als die des submikroskopischen. Im Fall des submikroskopischen Sols erscheint die Geschwindigkeit nach längeren Zeiten durch Aufbrechen der Polyonen verlangsamt.

β) Abhängigkeit des Koagulationsverlaufs von der veränderlichen Teilchengestalt im Verlaufe der Koagulation.

Eine Betrachtung der bereits vorgeführten Tabellen und besonders ein Blick auf die Fig. 1 und 2 zeigen deutlich, dass auf einen sehr raschen Verlauf der Stäbchenkoagulation in den ersten 150 Sekunden eine Geschwindigkeit der Koagulation der Aggregate folgt, die sich nur wenig von der der kugelförmigen Teilchen unterscheidet (die Kurven steigen in den ersten 150 Sekunden steil an, um später einigermassen parallel den nach der Smoluchowskischen Formel berechneten Geraden zu laufen). Die Methode des kontinuierlichen Auszählens nach P. Tuorila gestattet, erst nach 150 Sekunden den

Koagulationsverlauf zu studieren, es fehlt also bei den Beobachtungen nach dieser Methode der interessante Teil des Koagulationsvorgangs in den ersten Sekunden. Dagegen kann man bei der Verwendung der Gelatinemethode die ersten Zeiten beobachten. In den folgenden drei Tabellen 10, 11 und 12 ist die Koagulation bereits von der 15. oder 30. Sekunde an gemessen.

Die Zahlen zeigen, dass schon nach mehr als 15 Sekunden die Koagulation langsamer verläuft als in den ersten 15 Sekunden (die $\frac{A}{\varrho}$-Werte werden rasch kleiner). Schon nach 15 Sekunden zeigt das

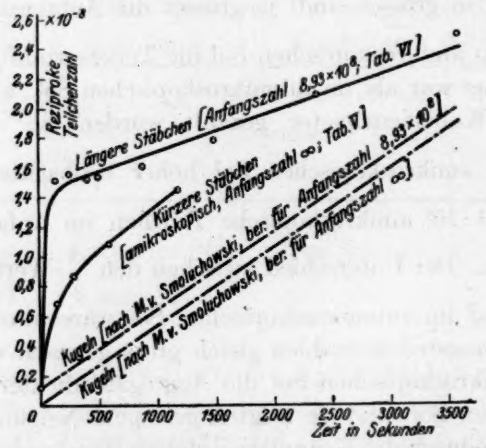



Fig. 2. Rasche perikinetische Koagulation von kürzeren (amikroskopischen) und längeren (submikroskopischen) Vanadinpentoxydstäbchen. (Koagulator: 0·04 mol. *NaCl*, vgl. Tabellen 5 und 6.)

ultramikroskopische Bild, dass die Zahl der sichtbaren Primärpartikel so klein ist, dass sie vernachlässigt werden kann.

Um die Abnahme der $\frac{A}{\varrho}$-Werte und der Teilchenzahlen für die einzelnen Zeitintervalle festzustellen, wurden die Berechnungen für $\frac{A}{\varrho}$ und für die Teilchenzahlen in den Tabellen 7, 8 und 9 nicht vom Anfangspunkt aus angestellt, wie es bisher geschehen war, sondern in Intervallen von einem Zeitpunkt zum nächstfolgenden, wobei der vorhergehende Zeitpunkt stets von neuem als Anfangspunkt gesetzt wurde. Wenn z. B. die Zählungen mit $1{\cdot}11 \cdot 10^8$ Teilchen im Kubikzentimeter nach 15 Sekunden begannen, dann wurde der Wert der

nachfolgenden Teilchenzahl $1{\cdot}03 \cdot 10^8$ nach 30 Sekunden benutzt, um $\frac{A}{\varrho}$ und die Teilchenzahl für das Intervall 15 bis 30 Sekunden zu berechnen (die theoretische Teilchenzahl unter der Annahme, $\frac{A}{\varrho}$ wäre 2, wurde auch angegeben). Diese Berechnungen wurden dann nacheinander für die Perioden 30 bis 60, 60 bis 150 Sekunden usw. für die jeweiligen Anfangspunkte 30, 60 usw. durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 7 gegeben. Natürlich sind bei dieser Rechnung die Fehler für die $\frac{A}{\varrho}$-Werte grösser als vorher, weil $\frac{A}{\varrho}$ proportional den Differenzen der Teilchenzahlen $\nu_{t_1} - \nu_{t_2}$, $\nu_{t_2} - \nu_{t_3}$ usw. ist, die immer kleiner werden. Damit werden die Beobachtungsfehler grösser. Die in der Tabelle 7 angeführten Werte für Vanadinpentoxydsole mit langen

Tabelle 7. Berechnung[1]) der Werte $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}} \left(\frac{A}{\varrho}\right)$ für drei verschieden konzentrierte Vanadinpentoxydsole nach E. Müller mit längeren Stäbchen[2]).

| Zeit in Sek. $t$ | Vanadinpentoxydsol | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | stark konzentriert mit $6{\cdot}36 \cdot 10^8$ Teilchen pro Kubikzentimeter | | | mittelkonzentriert mit $3{\cdot}83 \cdot 10^8$ Teilchen pro Kubikzentimeter | | | schwach konzentriert mit $1{\cdot}57 \cdot 10^8$ Teilchen pro Kubikzentimeter | | |
| | beob. | ber.[3]) | $\frac{A}{\varrho}$ | beob. | ber.[3]) | $\frac{A}{\varrho}$ | beob. | ber.[3]) | $\frac{A}{\varrho}$ |
| 15 | $1{\cdot}11 \cdot 10^8$ | — | — | $1{\cdot}54 \cdot 10^8$ | — | — | — | — | — |
| 30 | $1{\cdot}03 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}10 \cdot 10^8$ | 17·6 | $1{\cdot}51 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}52 \cdot 10^8$ | 3·2 | $1{\cdot}11 \cdot 10^8$ | — | — |
| 60 | $0{\cdot}95 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}01 \cdot 10^8$ | 10·3 | $1{\cdot}43 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}47 \cdot 10^8$ | 4·7 | $0{\cdot}94 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}09 \cdot 10^8$ | 20·4 |
| 150 | $0{\cdot}73 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}91 \cdot 10^8$ | 13·3 | $1{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}34 \cdot 10^8$ | 10·6 | $0{\cdot}70 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}90 \cdot 10^8$ | 15·2 |
| 270 | $0{\cdot}68 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}70 \cdot 10^8$ | 3·2 | $0{\cdot}99 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}98 \cdot 10^8$ | 1·8 | $0{\cdot}60 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}67 \cdot 10^8$ | 7·5 |
| 510 | $0{\cdot}49 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}63 \cdot 10^8$ | 8·9 | $0{\cdot}67 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}88 \cdot 10^8$ | 7·6 | $0{\cdot}52 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}53 \cdot 10^8$ | 2·5 |
| 900 | $0{\cdot}40 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}44 \cdot 10^8$ | 4·4 | $0{\cdot}63 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}59 \cdot 10^8$ | 0·9 | — | — | — |
| 1500 | — | — | — | $0{\cdot}59 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}53 \cdot 10^8$ | 0·7 | — | — | — |
| 2400 | — | — | — | $0{\cdot}43 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}46 \cdot 10^8$ | 2·6 | — | — | — |

Mittel von der 270. Sekunde an: **2·7**

[1]) Die Berechnung des $\frac{A}{\varrho}$-Wertes geschah so, dass jedesmal der in der linken Vertikalspalte verzeichnete Zeitwert von neuem als Anfangspunkt für die Berechnung des zur nächstfolgenden Zeit gehörigen $\frac{A}{\varrho}$-Wertes benutzt wurde. [2]) Vgl. die Tabellen 10, 11 und 12 dieser Arbeit. [3]) Die Berechnung der Teilchenzahl wurde in jedem Zeitintervall unter der Annahme vorgenommen, dass $\frac{A}{\varrho} = 2$ sei.

Stäbchen zeigen, dass in den ersten 150 Sekunden die Koagulation schneller läuft als in späteren Zeiten und schneller als für kugelförmige Teilchen. Der Durchschnittswert von $\frac{A}{\varrho}$ für die drei verschieden konzentrierten Sole von Vanadinpentoxyd beträgt nach mehr als 150 Sekunden $3{\cdot}9 \pm 0{\cdot}9$, während der Durchschnittswert von $\frac{A}{\varrho}$ für die 30. bis 150. Sekunde $11{\cdot}9 \pm 2{\cdot}1$ ist.

Die Versuche, die in der Tabelle 7 zusammengefasst sind, liefern weiteres Beweismaterial dafür, dass die späteren Stadien des Koagulationsprozesses nach M. v. SMOLUCHOWSKI verlaufen. Man kann die Resultate auch so formulieren:

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen nimmt während der ersten 150 Sekunden die Geschwindigkeit der Koagulation mit fortschreitender Zeit ab; aber sie bleibt in dieser Zeit doch immer grösser, als sie nach M. v. SMOLUCHOWSKI mit der Verhältniszahl Attraktionsradius zu Teilchenradius = 2 berechnet wird.

### γ) Mathematische Formulierung des Koagulationsverlaufs für ein bestimmtes System.

Eine allgemeine Formulierung des Verlaufs der Koagulation von stäbchenförmigen Kolloiden ist bisher nicht gelungen[1]). Die Aufstellung einer Gleichung, die alle Messungen für verschiedene Systeme berechnen lässt, war unmöglich. Wenn wir jedoch vereinfachend annehmen, dass die Koagulation eines bestimmten Systems sich rasch von sehr grosser wechselnder Geschwindigkeit zu einer nach M. v. SMOLUCHOWSKI konstanten Geschwindigkeit ändert, kann man den Verlauf der Koagulation folgendermassen für dieses System berechnen:

Nach bestimmter Zeit, nach der das System nach der Formel von M. v. SMOLUCHOWSKI koaguliert, gilt die Gleichung:

$$v_t = \frac{v_0'}{1 + k v_0' \left(\frac{A}{\varrho}\right)' t} \tag{1}$$

oder

$$\frac{1}{v_t} = \frac{1}{v_0'} + k \cdot t \left(\frac{A}{\varrho}\right)'. \tag{2}$$

Dabei ist $k = 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12}$ bei 18°.

---

[1]) Anmerkung während der Korrektur: H. MÜLLER (Kolloidchem. Beih. 27, 223 bis 250. 1928) hat inzwischen eine Ableitung gegeben.

$\left(\frac{A}{\varrho}\right)'$ ist der konstante Wert von Attraktionsradius zu Teilchenradius, der nach längerer Zeit beobachtet wird. Für die rasche Koagulation ist er nahezu 2, für die langsame Koagulation kleiner als 2. $\nu_0'$ ist die berechnete Anfangsteilchenzahl, die zu $\nu_t$-Teilchen, die zur Zeit $t$ gezählt wurden, gehört, wenn die Rechnung mit dem beobachteten $\left(\frac{A}{\varrho}\right)'$-Wert durchgeführt wird.

Nun ist bei stäbchenförmigen Kolloiden die zur Zeit $t = 0$ tatsächlich beobachtete Anfangsteilchenzahl $\nu_0$ stets grösser als die Teilchenzahl $\nu_0'$, die wir aus den Werten von $\left(\frac{A}{\varrho}\right)'$ nach der Zeit $t$ für die Zeit $t = 0$ berechnen.

Wir nehmen an, dass sie um eine konstante Teilchenzahl $\nu_k$ kleiner sei. Dann ist

$$\nu_0' = \nu_0 - \nu_k. \tag{3}$$

Aus Gleichung (2) folgt dann:

$$\frac{1}{\nu_t} = \frac{1}{\nu_0 - \nu_k} + k \cdot t \left(\frac{A}{\varrho}\right)' \tag{4}$$

oder auch

$$\frac{1}{\nu_t} = \frac{1}{\nu_0} + kt \left(\frac{A}{\varrho}\right)' + B, \tag{5}$$

wenn

$$B = \frac{\nu_k}{\nu_0 (\nu_0 - \nu_k)} \tag{6}$$

ist. Wir können auch schreiben

$$\frac{1}{\nu_t} = \frac{1}{\nu_0} + k \cdot t \left[\left(\frac{A}{\varrho}\right)' - \frac{B}{k \cdot t}\right]. \tag{7}$$

Die Gleichung (7) entspricht der Gleichung von SMOLUCHOWSKI für kugelförmige Teilchen, nur ist der $\left(\frac{A}{\varrho}\right)'$-Wert durch Subtraktion von $\frac{B}{kt}$ korrigiert.

Man kann die Gleichung (7) auch so umformen, dass sie die Form erhält:

$$\frac{\nu_0 - \nu_t}{\nu_0 \nu_t kt} = \left(\frac{A}{\varrho}\right)' + \frac{B}{kt}. \tag{8}$$

Es ist $\frac{\nu_0 - \nu_t}{\nu_0 \nu_t kt} = \frac{A}{\varrho}$, das ist das Verhältnis $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$, wie es aus der Koagulation vom Zeitpunkt 0 bis zum Zeitpunkt $t$

berechnet wird, wenn man die beobachteten Werte $v_0$ und $v_t$ gebraucht, also gilt

$$\frac{A}{\varrho} - \left(\frac{A}{\varrho}\right)' = \frac{B}{kt}. \tag{9}$$

Die Differenz des zur Zeit $t$ beobachteten Verhältnisses $\frac{A}{\varrho}$ und des am Ende der Koagulation beobachteten konstanten Verhältnisses $\left(\frac{A}{\varrho}\right)'$ ist umgekehrt proportional der Zeit. $\frac{A}{\varrho} - \left(\frac{A}{\varrho}\right)'$ ist die Abweichung des beobachteten Wirkungsverhältnisses von dem nach SMOLUCHOWSKI berechneten. Auch sie ist umgekehrt proportional der Zeit.

Wenn man die reziproke Abweichung $\left[\frac{1}{\frac{A}{\varrho} - \left(\frac{A}{\varrho}\right)'}\right]$ als Ordinate, die Zeit als Abszisse in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt, erhält man eine gerade Linie durch den Koordinatenanfangspunkt mit der Tangente $\frac{k}{B}$.

Die Endwerte $\left(\frac{A}{\varrho}\right)'$ kann man durch eine Berechnung erhalten, wie sie in Tabelle 7 angewendet wurde. Die Formel (9) ist für die rasche und langsame Koagulation brauchbar, sobald man den konstanten Endwert ermittelt hat. Für rasche Koagulation könnte man auch den Wert $\left(\frac{A}{\varrho}\right)' = 2$ einsetzen; aber die experimentelle Ermittlung des Endwerts wird genauere Resultate geben.

In den Fig. 3 und 4 sind Beispiele gegeben. In Fig. 3 handelt es sich um ein Vanadinpentoxydsol mit langen Stäbchen (2 bis 9 $\mu$ lang) mit $3{\cdot}83 \cdot 10^8$ Teilchen im Kubikzentimeter, die mit $NaCl$ rasch koaguliert wurden. Die Auszählung geschah nach der Gelatinemethode. $B$ ist $4{\cdot}87 \cdot 10^{-9}$. Es wurden für $\frac{A}{\varrho}$ die Werte der später folgenden Tabelle 11 gebraucht. Für $\left(\frac{A}{\varrho}\right)'$ wurde der Wert 2·7 aus Tabelle 7 eingesetzt. Die Figur zeigt, dass eine gerade Linie entsteht, wenn der reziproke Wert von $\left(\frac{A}{\varrho} - 2{\cdot}7\right)$ als Ordinate, die Zeit $t$ Sekunden als Abszisse aufgetragen werden.

In der Fig. 4 sind die Werte für Benzopurpurin eingetragen, wie sie sich aus der Tabelle 3 ergeben.

In der Tabelle 8 sind die Zahlenwerte für Vanadinpentoxyd zusammengestellt:

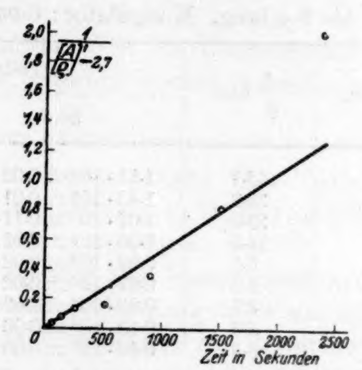



Fig. 3. Lineare Funktion zwischen Zeit und $\frac{1}{\frac{A}{\varrho}-\left[\frac{A}{\varrho}\right]'}$. Formel: $\frac{A}{\varrho}-\left[\frac{A}{\varrho}\right]'=\frac{B}{kt}$, wobei $B = 4{\cdot}87 \cdot 10^{-9}$, $k = 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12}$ und $\left[\frac{A}{\varrho}\right]' = 2{\cdot}7$. Vanadinpentoxydsol mit $3{\cdot}83 \cdot 10^{8}$ Teilchen. (Koagulator: 0·04 norm. $NaCl$, vgl. Tabelle 11.)

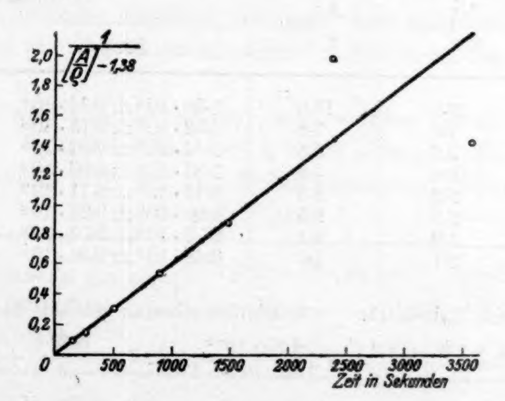



Fig. 4. Lineare Funktion zwischen Zeit und $\frac{1}{\frac{A}{\varrho}-\left[\frac{A}{\varrho}\right]'}$. Formel: $\frac{A}{\varrho}-\left[\frac{A}{\varrho}\right]'=\frac{B}{kt}$, wobei $B = 4{\cdot}628 \cdot 10^{-9}$, $k = 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12}$ und $\left[\frac{A}{\varrho}\right]' = 1{\cdot}38$. Benzopurpurinsol mit $10^{9}$ Teilchen. (Koagulator: 0·2 mol. $SrCl_2$, vgl. Tabelle 3.)

Tabelle 8[1]). Vergleich der berechneten[2]) und beobachteten $\frac{A}{\varrho}$-Werte und der berechneten und beobachteten Teilchenzahlen für $V_2O_5$-Sol. $\nu_0 = 3{\cdot}83 \cdot 10^8$ Teilchen pro Kubikzentimeter. Stäbchen 2 bis 9 $\mu$ lang. Koagulator: 0·04 mol. *NaCl*.

| Zeit in Sekunden $t$ | $\frac{A}{\varrho}$ beob. | $\frac{A}{\varrho}$ ber. | Teilchenzahl $\nu_t$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | beob. | ber. |
| 30 | 50·3 | 63·7 | $1{\cdot}51 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}30 \cdot 10^8$ |
| 60 | 27·5 | 33·2 | $1{\cdot}43 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}01 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}27 \cdot 10^8$ |
| 90 | 28·1 | 23·0 | $1{\cdot}07 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}11 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}23 \cdot 10^8$ |
| 150 | 17·4 | 14·9 | $1{\cdot}05 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}17 \cdot 10^8$ |
| 270 | 10·6 | 9·5 | $0{\cdot}99 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}06 \cdot 10^8$ |
| 510 | 9·1 | 6·3 | $0{\cdot}67 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}90 \cdot 10^8$ |
| 900 | 5·5 | 4·7 | $0{\cdot}63 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}72 \cdot 10^8$ |
| 1500 | 3·9 | 3·9 | $0{\cdot}59 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}59 \cdot 10^8$ |
| 2400 | 3·2 | 3·5 | $0{\cdot}43 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}00 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}41 \cdot 10^8$ |

Tabelle 9[3]). Vergleich der berechneten[4]) und beobachteten $\frac{A}{\varrho}$-Werte und der berechneten und beobachteten Teilchenzahlen für Benzopurpurinsol. $\nu_0 = 1 \cdot 10^9$ Teilchen pro Kubikzentimeter. Stäbchen kürzer als 2 $\mu$. Koagulator: 0·2 mol. $SrCl_2$.

| Zeit in Sekunden $t$ | $\frac{A}{\varrho}$ beob. | $\frac{A}{\varrho}$ ber. | Teilchenzahl | |
|---|---|---|---|---|
| | | | beob. | ber. |
| 150 | 13·3 | 13·0 | $1{\cdot}59 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}14 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}62 \cdot 10^8$ |
| 270 | 7·8 | 7·8 | $1{\cdot}52 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}15 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}52 \cdot 10^8$ |
| 390 | 5·3 | 5·8 | $1{\cdot}54 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}07 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}43 \cdot 10^8$ |
| 510 | 4·8 | 4·8 | $1{\cdot}34 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}09 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}33 \cdot 10^8$ |
| 900 | 3·2 | 3·3 | $1{\cdot}16 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}11 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}12 \cdot 10^8$ |
| 1500 | 2·5 | 2·5 | $0{\cdot}90 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}07 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}90 \cdot 10^8$ |
| 2400 | 1·9 | 2·1 | $0{\cdot}77 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}69 \cdot 10^8$ |
| 3600 | 2·1 | 1·9 | $0{\cdot}48 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}52 \cdot 10^8$ |

[1]) Vgl. auch Tabelle 11. [2]) Die Berechnung geschah nach der Formel

$$\frac{A}{\varrho} = \frac{B}{k \cdot t} + \left(\frac{A}{\varrho}\right)' = \frac{4{\cdot}87 \cdot 10^{-9}}{2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \cdot t} + 2{\cdot}7 = \frac{1830{\cdot}8}{t} + 2{\cdot}7$$

und

$$\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{A}{\varrho} \cdot t}.$$

[3]) Vgl. auch Tabelle 3. [4]) Die Berechnung geschah nach der Formel

$$\frac{A}{\varrho} = \frac{B}{kt} + \left(\frac{A}{\varrho}\right)' = \frac{4{\cdot}628 \cdot 10^{-9}}{2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \cdot t} + 1{\cdot}38 = \frac{1740}{t} + 1{\cdot}38.$$

Die Tabelle 8 zeigt, dass die Differenzen zwischen Berechnung und Beobachtung wohl grösser sind als die Beobachtungsfehler beim Zählen; aber es kommen zu den Zählfehlern noch einseitige methodische Fehler durch Schütteln usw., so dass uns die Übereinstimmung befriedigend erscheint.

Auch in der Tabelle 9 ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten befriedigend.

**b) Abhängigkeit des Koagulationsverlaufs von der Konzentration.**

Je grösser die Anfangszahl der Teilchen ist, um so grösser ist die Abweichung vom normalen Koagulationsverlauf in den Anfangsstadien.

Es wurde im folgenden das Vanadinpentoxydsol mit 2 bis 9 $\mu$ langen Stäbchen gebraucht, der Koagulator war stets 0·04 mol. *NaCl*. Die Tabellen 10, 11 und 12 bringen die Resultate mit verschiedenen Anfangsteilchenzahlen, und zwar mit $6{\cdot}36 \cdot 10^8$, $3{\cdot}83 \cdot 10^8$ und $1{\cdot}57 \cdot 10^8$ Teilchen im Kubikzentimeter. Man benutzte die Schutzmethode mit Gelatine zur Verfolgung der Koagulation, wobei auch die frühen Anfangsstadien von 0 bis 150 Sekunden untersucht werden können. Für kurze Zeiten im Anfang ist diese Methode besser als die Methode des kontinuierlichen Auszählens nach P. Tuorila. Es wurden auch drei Versuchsreihen nach der Methode Tuorila durchgeführt; sie gaben im allgemeinen dasselbe Resultat, nämlich, dass die Geschwindigkeit der Koagulation mit der Konzentration der Teilchen, die im Anfang

Tabelle 10. Koagulationsverlauf mit wechselnder Anfangsteilchenzahl. $V_2O_5$-Sol (Stäbchen 2 bis 9 $\mu$ lang). Höchste Anfangsteilchenzahl $6{\cdot}36 \cdot 10^8$ im Kubikzentimeter. Koagulator: 0·04 mol. *NaCl*.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho} = 2\right)$ $\nu_t$ ber. | Attraktionsradius / Teilchenradius $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $6{\cdot}36 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}26 \cdot 10^8$ | $6{\cdot}36 \cdot 10^8$ | — |
| 15 | $1{\cdot}11 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}09 \cdot 10^8$ | $6{\cdot}06 \cdot 10^8$ | 187 |
| 30 | $1{\cdot}04 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}10 \cdot 10^8$ | $5{\cdot}77 \cdot 10^8$ | 101 |
| 60 | $0{\cdot}95 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $5{\cdot}29 \cdot 10^8$ | 55·9 |
| 150 | $0{\cdot}73 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}01 \cdot 10^8$ | $4{\cdot}32 \cdot 10^8$ | 30·2 |
| 270 | $0{\cdot}69 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}33 \cdot 10^8$ | 18·2 |
| 510 | $0{\cdot}49 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}34 \cdot 10^8$ | 13·8 |
| 900 | $0{\cdot}41 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}57 \cdot 10^8$ | 9·7 |

Tabelle 11. **Koagulationsverlauf mit wechselnder Anfangsteilchenzahl.** $V_2O_5$-Sol (Stäbchen 2 bis 9 $\mu$ lang). **Mittelgrosse** Anfangsteilchenzahl $3\cdot83\cdot10^8$ im Kubikzentimeter. Koagulator: 0·04 mol. *NaCl*.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $3\cdot83\cdot10^8\pm0\cdot14\cdot10^8$ | — | — |
| 15 | $1\cdot54\cdot10^8\pm0\cdot22\cdot10^8$ | $3\cdot72\cdot10^8$ | 97·4 |
| 30 | $1\cdot51\cdot10^8\pm0\cdot02\cdot10^8$ | $3\cdot61\cdot10^8$ | 50·3 |
| 60 | $1\cdot43\cdot10^8\pm0\cdot01\cdot10^8$ | $3\cdot48\cdot10^8$ | 27·5 |
| 90 | $1\cdot07\cdot10^8\pm0\cdot11\cdot10^8$ | $3\cdot24\cdot10^8$ | 28·1 |
| 150 | $1\cdot05\cdot10^8\pm0\cdot02\cdot10^8$ | $2\cdot94\cdot10^8$ | 17·4 |
| 270 | $0\cdot99\cdot10^8\pm0\cdot02\cdot10^8$ | $2\cdot52\cdot10^8$ | 10·6 |
| 510 | $0\cdot67\cdot10^8\pm0\cdot02\cdot10^8$ | $1\cdot91\cdot10^8$ | 9·1 |
| 900 | $0\cdot63\cdot10^8\pm0\cdot03\cdot10^8$ | $1\cdot37\cdot10^8$ | 5·5 |
| 1500 | $0\cdot59\cdot10^8\pm0\cdot06\cdot10^8$ | $0\cdot95\cdot10^8$ | 3·9 |
| 2400 | $0\cdot43\cdot10^8\pm0\cdot00\cdot10^8$ | $0\cdot65\cdot10^8$ | 3·2 |

Tabelle 12. **Koagulationsverlauf mit wechselnder Anfangsteilchenzahl.** $V_2O_5$-Sol (Stäbchen 2 bis 9 $\mu$ lang). **Kleine** Anfangsteilchenzahl $1\cdot57\cdot10^8$ im Kubikzentimeter. Koagulator: 0·04 mol. *NaCl*.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $1\cdot57\cdot10^8\pm0\cdot11\cdot10^8$ | — | — |
| 30 | $1\cdot11\cdot10^8\pm0\cdot05\cdot10^8$ | $1\cdot53\cdot10^8$ | 33·1 |
| 60 | $0\cdot94\cdot10^8\pm0\cdot02\cdot10^8$ | $1\cdot49\cdot10^8$ | 26·8 |
| 150 | $0\cdot70\cdot10^8\pm0\cdot08\cdot10^8$ | $1\cdot40\cdot10^8$ | 19·7 |
| 270 | $0\cdot60\cdot10^8\pm0\cdot06\cdot10^8$ | $1\cdot28\cdot10^8$ | 14·4 |
| 510 | $0\cdot52\cdot10^8\pm0\cdot05\cdot10^8$ | $1\cdot10\cdot10^8$ | 9·4 |

vorhanden ist, wächst. Die Zahlen der beiden Methoden sollen später verglichen werden.

Aus den letzten Vertikalspalten der Tabellen 10, 11 und 12 ist deutlich ersichtlich, dass die $\frac{A}{\varrho}$-Werte für jede Beobachtungszeit um so grösser sind, je grösser die Anfangsteilchenzahlen waren (nur die letzten drei Werte der Tabelle 12 machen eine Ausnahme, die aus der Grösse der Versuchsfehler zu erklären ist). Für die kleinen Zeitwerte

ist der Anstieg der $\frac{A}{\varrho}$-Werte mit der Konzentration besonders hoch. Mit zunehmender Zeit werden die Unterschiede kleiner. Die Resultate sind nicht genau genug, um die quantitative Beziehung zwischen der Anfangsteilchenzahl und $\frac{A}{\varrho}$ zu prüfen.

#### c) Abhängigkeit des Koagulationsverlaufs vom Schütteln.

Schütteln verursacht eine beträchtliche Zunahme in der Koagulationsgeschwindigkeit der Stäbchenpolyonen.

Der Einfluss des Schüttelns auf die Koagulation wurde unter Anwendung der Gelatinemethode untersucht. Es wurde ein Versuch, wie er in der Tabelle 11 niedergelegt ist, mit Vanadinpentoxyd durchgeführt, das $3\cdot87 \cdot 10^8$ Stäbchen im Kubikzentimeter enthielt, die 2 bis 9 $\mu$ lang waren. Das koagulierende Gemisch wurde im Erlenmeyerkolben von 200 cm³ Inhalt mit der Hand zweimal in der Sekunde während der Zeit vom Zusatz des Natriumchlorids bis zum Zusatz der Gelatine, die die Koagulation unterbrach, geschüttelt. Die Resultate sind in der Tabelle 13 gegeben und in der Fig. 5 eingetragen.

Tabelle 13. Einfluss des Schüttelns auf die Koagulation von Vanadinpentoxydstäbchen. $V_2O_5$-Sol (Stäbchen 2 bis 9 $\mu$ lang). Anfangsteilchenzahl $3\cdot87 \cdot 10^8$ im Kubikzentimeter. Koagulator: 0·04 norm. *NaCl*.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho} = 2\right)$ $\nu_t$ ber. | Attraktionsradius / Teilchenradius $\frac{A}{\varrho}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | | | beob. beim Schütteln | beob. ohne Schütteln nach Tab. 11 |
| 0 | $3\cdot87 \cdot 10^8 \pm 0\cdot15 \cdot 10^8$ | — | — | — |
| 15 | $1\cdot54 \cdot 10^8 \pm 0\cdot06 \cdot 10^8$ | $3\cdot75 \cdot 10^8$ | 98·0 | 97·4 |
| 30 | $1\cdot23 \cdot 10^8 \pm 0\cdot06 \cdot 10^8$ | $3\cdot65 \cdot 10^8$ | 69·5 | 50·3 |
| 60 | $0\cdot83 \cdot 10^8 \pm 0\cdot06 \cdot 10^8$ | $3\cdot44 \cdot 10^8$ | 59·2 | 27·5 |
| 90 | $0\cdot62 \cdot 10^8 \pm 0\cdot05 \cdot 10^8$ | $3\cdot27 \cdot 10^8$ | 56·7 | 28·1 |
| 150 | $0\cdot58 \cdot 10^8 \pm 0\cdot05 \cdot 10^8$ | $2\cdot96 \cdot 10^8$ | 36·3 | 17·4 |

Nach 15 Sekunden stimmen die $\frac{A}{\varrho}$-Werte mit und ohne Schütteln gut überein, so dass man schliessen darf, dass das Schütteln keinen so grossen Einfluss auf die Koagulation der Primärstäbchen hat.

Der Einfluss des Schüttelns auf die Stäbchenpolyonen ist dagegen gross; denn die $\frac{A}{\varrho}$-Werte, die beim geschüttelten System beobachtet werden, nehmen während der 30. bis 90. Sekunde kaum ab, während ohne Schütteln die Abnahme deutlich ist. Nach 150 Sekunden ist die Teilchenzahl so klein geworden, dass das Schütteln keinen grossen Einfluss mehr hat.

Die Experimente geben eine Bestätigung für die Ansicht von H. Freundlich[1]), der die Meinung vertritt, dass stäbchenförmige Partikel nicht so stark durch Schütteln beeinflusst werden sollten, da sie die Tendenz haben, sich in Richtung der Stromlinien des ge-

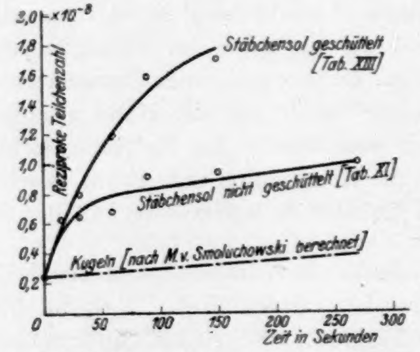



Fig. 5. Der Einfluss des Schüttelns auf die rasche perikinetische Koagulation von Stäbchensolen. Vanadinpentoxydsol, Stäbchen 2 bis 9 $\mu$ lang. Anfangsteilchenzahl $3{\cdot}83 \cdot 10^8$ bzw. $3{\cdot}87 \cdot 10^8$. Koagulator: 0·04 norm. $NaCl$. (Vgl. Tabellen 11 und 13.)

schüttelten Systems zu stellen. Dagegen werden die grossen unregelmässigen Polyonen, die durch die Stäbchenkoagulation entstehen, gegen das Schütteln sehr empfindlich sein, was tatsächlich beobachtet wurde.

Dieses Resultat erklärt auch, warum die $\frac{A}{\varrho}$-Werte, die nach der Gelatinemethode erhalten werden, viel niedriger sind als die, die man nach der direkten Zählmethode von P. Tuorila erhält. Bei beiden Methoden wird das System durch Zusatz des Koagulators wenige Sekunden lang geschüttelt, um eine gute Mischung herzustellen. Nach der Gelatinemethode lässt man das System dann ruhig stehen, bis man durch Zusatz des Schutzkolloids die Koagulation unterbricht. Bei der

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie. 2. Aufl. S. 619 bis 620. 1922.

direkten Methode wird die Mischung in den Trichter der Biltzküvette gegossen und durch die Kapillare strömengelassen. Sie ist dann gerade zu der Zeit in Bewegung, in der sie besonders empfindlich gegenüber Schütteln ist (15 bis 30 Sekunden nach dem Mischen). Dieser Unterschied wird durch die folgende Tabelle 14 deutlich gemacht, in der die beiden Methoden verglichen werden.

Tabelle 14. Vergleich zwischen der direkten Zählmethode nach P. Tuorila und der Gelatinemethode nach R. Zsigmondy. Vanadinpentoxydsol (Stäbchen 2 bis 9 $\mu$ lang). Anfangsteilchenzahlen $6{\cdot}2 \cdot 10^8$ und $3{\cdot}8 \cdot 10^8$ Teilchen im Kubikzentimeter. Koagulator: 0·04 norm. *NaCl*.

| Zeit in Sekunden | $\frac{A}{\varrho}$ beob. nach direkter Methode | $\frac{A}{\varrho}$ beob. nach Gelatinemethode | $\frac{A}{\varrho}$ beob. nach direkter Methode | $\frac{A}{\varrho}$ beob. nach Gelatinemethode |
|---|---|---|---|---|
| 150 | 35·8 | 30·2 | 29·8 | 17·4 |
| 270 | 21·8 | 18·2 | 16·5 | 10·6 |
| 390 | 16·9 | — | 12·5 | — |
| 510 | 13·0 | 13·8 | 10·4 | 9·1 |
| 900 | 9·7 | 9·6 | 7·3 | 5·5 |

Es zeigt sich, dass die $\frac{A}{\varrho}$-Werte nach der Gelatinemethode kleiner sind als nach der direkten Zählmethode. Dadurch, dass bei der Gelatinemethode die Sekundärteilchen nicht geschüttelt werden, verläuft die Koagulation langsamer als nach der direkten Methode.

### 3. Unabhängigkeit des Verlaufs der Stäbchenkoagulation von der chemischen Natur der dispersen Phase und von der Natur des Koagulators.

#### a) Unabhängigkeit der Koagulation von der Natur der dispersen Phase.

Durch die vorstehenden Versuche ist gezeigt, dass die verstärkt rasche Koagulation auftritt, wenn eine disperse Phase stäbchenförmig wird. Benzopurpurin und Vanadinpentoxyd, die chemisch so verschieden sind, zeigen die abnorm rasche Koagulation in gleicher Weise (Tabellen 4 und 6). Beim Benzopurpurin und beim Vanadinpentoxydsol verstärkt sich die Beschleunigung in dem Masse, als die Submikronen ausgeprägteren Stäbchencharakter haben. Wenn die Stäbchenausbildung schwächer ist, ist die Koagulationsgeschwindigkeit annähernd normal (vgl. Tabelle 1, amikroskopisches Benzo-

purpurin). Wir sind der Meinung, dass raschere Koagulation bei allen stäbchenförmigen Submikronen auftritt. Es wäre angebracht, in dieser Richtung noch weitere Versuche anzustellen.

**b) Unabhängigkeit der Koagulation von der Natur des Elektrolyten.**

Die rasche Koagulation der Stäbchen ist, wie die der Kugeln, von der Natur des Elektrolyten unabhängig, wie folgende Tabellen 15 und 16 zeigen. Es wurde das Vanadinpentoxyd mit 2 bis 9 $\mu$ langen Stäbchen verwendet. Die Zahl der Ultramikronen im Anfang unterschied sich um etwa 15%. Die Methode von P. TUORILA wurde benutzt.

Tabelle 15. Unabhängigkeit der raschen Koagulation von der Natur des koagulierenden Elektrolyten. $V_2O_5$-Sol mit 2 bis 9 $\mu$ langen Stäbchen. Methode TUORILA. Koagulator: 0·02 mol. $SrCl_2$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $3{\cdot}80 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}20 \cdot 10^8$ | — | — |
| 150 | $0{\cdot}69 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}01 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}92 \cdot 10^8$ | 29·8 |
| 270 | $0{\cdot}69 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}07 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}46 \cdot 10^8$ | 16·5 |
| 390 | $0{\cdot}64 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}13 \cdot 10^8$ | 12·5 |
| 510 | $0{\cdot}60 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}57 \cdot 10^8$ | 10·4 |
| 900 | $0{\cdot}50 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}35 \cdot 10^8$ | 7·3 |

Tabelle 16. Unabhängigkeit der raschen Koagulation von der Natur des koagulierenden Elektrolyten. $V_2O_5$-Sol mit 2 bis 9 $\mu$ langen Stäbchen. Methode TUORILA. Koagulator: 0·04 mol. $NaCl$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $4{\cdot}35 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}22 \cdot 10^8$ | — | — |
| 150 | $0{\cdot}59 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}10 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}23 \cdot 10^8$ | 36·8 |
| 270 | $0{\cdot}57 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}68 \cdot 10^8$ | 21·3 |
| 390 | $0{\cdot}57 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}00 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}29 \cdot 10^8$ | 14·7 |
| 510 | $0{\cdot}62 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}00 \cdot 10^8$ | 10·2 |
| 900 | $0{\cdot}28 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}41 \cdot 10^8$ | 7·8 |

Zwischen den Tabellen 15 und 16 zeigen sich keine ausgesprochenen Unterschiede. Das zweiwertige Kation $Sr$ koaguliert rasch in der gleichen Weise wie das einwertige Kation $Na$.

Es wurden auch noch nach der Gelatinemethode zwei vergleichende Versuchsreihen mit *Sr* und *Na* angestellt.

Tabelle 17. Unabhängigkeit der raschen Koagulation von der Natur des koagulierenden Elektrolyten. $V_2O_5$-Sol mit 2 bis 9 $\mu$ langen Stäbchen. Gelatinemethode. Koagulator: 0·02 mol. $SrCl_2$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $3·93 \cdot 10^8 \pm 0·12 \cdot 10^8$ | — | — |
| 30 | $1·71 \cdot 10^8 \pm 0·05 \cdot 10^8$ | $3·70 \cdot 10^8$ | 42·0 |
| 60 | $1·43 \cdot 10^8 \pm 0·12 \cdot 10^8$ | $3·49 \cdot 10^8$ | 28·3 |
| 90 | $1·18 \cdot 10^8 \pm 0·15 \cdot 10^8$ | $3·31 \cdot 10^8$ | 25·2 |
| 150 | $1·00 \cdot 10^8 \pm 0·03 \cdot 10^8$ | $2·99 \cdot 10^8$ | 19·0 |
| 270 | $0·72 \cdot 10^8 \pm 0·03 \cdot 10^8$ | $2·51 \cdot 10^8$ | 16·2 |
| 510 | $0·64 \cdot 10^8 \pm 0·04 \cdot 10^8$ | $1·89 \cdot 10^8$ | 9·6 |
| 900 | $0·46 \cdot 10^8 \pm 0·01 \cdot 10^8$ | $1·36 \cdot 10^8$ | 8·1 |
| 1500 | $0·39 \cdot 10^8 \pm 0·01 \cdot 10^8$ | $0·95 \cdot 10^8$ | 5·8 |
| 2400 | $0·36 \cdot 10^8 \pm 0·03 \cdot 10^8$ | $0·65 \cdot 10^8$ | 3·9 |

Tabelle 17. Unabhängigkeit der raschen Koagulation von der Natur des koagulierenden Elektrolyten. $V_2O_5$-Sol mit 2 bis 9 $\mu$ langen Stäbchen. Gelatinemethode. Koagulator: 0·04 mol. $NaCl$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet $\left(\frac{A}{\varrho}=2\right)$ $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $3·95 \cdot 10^8 \pm 0·20 \cdot 10^8$ | — | — |
| 150 | $1·13 \cdot 10^8 \pm 0·01 \cdot 10^8$ | $3·01 \cdot 10^8$ | 15·9 |
| 270 | $0·99 \cdot 10^8 \pm 0·02 \cdot 10^8$ | $2·52 \cdot 10^8$ | 10·6 |
| 510 | $0·67 \cdot 10^8 \pm 0·02 \cdot 10^8$ | $1·91 \cdot 10^8$ | 9·1 |
| 900 | $0·63 \cdot 10^8 \pm 0·03 \cdot 10^8$ | $1·37 \cdot 10^8$ | 5·5 |
| 1500 | $0·56 \cdot 10^8 \pm 0·06 \cdot 10^8$ | $0·95 \cdot 10^8$ | 3·9 |
| 2400 | $0·43 \cdot 10^8 \pm 0·00 \cdot 10^8$ | $0·65 \cdot 10^8$ | 3·2 |

Auch in diesem Falle, wo nach der Gelatinemethode gearbeitet wurde, besteht genügende Übereinstimmung bei der raschen Koagulation mit verschiedenen Elektrolyten.

Die Experimente wurden doppelt ausgeführt, für jede Probe wurden 400 bis 800 Zählungen vorgenommen.

## D. Zusammenfassung.

Die Hauptresultate der Untersuchung sind im folgenden zusammengefasst:

1. Es wird eine Methode ausgearbeitet, um die Koagulation von Solen mit stäbchenförmigen Ultramikronen im Spaltultramikroskop nach H. SIEDENTOPF und R. ZSIGMONDY zu messen.

2. Es wird mit Hilfe dieser Methode an Vanadinpentoxydsolen und an Benzopurpurinsolen mit stäbchenförmigen Ultramikronen gezeigt, dass sie rascher koagulieren als Sole mit kugelförmigen Ultramikronen. Benzopurpurinsole mit annähernd kugelförmigen Ultramikronen zeigen die normale rasche Koagulation nach M. v. SMOLUCHOWSKI.

3. Es wird gezeigt, dass die abnorm rasche Koagulation von der Stäbchenform der Ultramikronen, nicht von ihrer chemischen Natur und nicht von der Natur des verwendeten Koagulators abhängt. Je grösser das Verhältnis Länge zu Dicke bei den Ultramikronen ist, um so schneller koaguliert das System im Anfang.

4. Die Anfangsgeschwindigkeit der raschen Koagulation von Stäbchen ist ferner um so grösser, je grösser die Anfangsteilchenzahl des Systems ist.

5. Die rasche Koagulation der im Laufe der Koagulation entstandenen Polyonen verläuft langsamer als die der stäbchenförmigen Mononen. Schliesslich koagulieren die durch die Koagulation vergrösserten Polyonen normal nach den Gesetzen von M. v. SMOLUCHOWSKI, die für kugelige Teilchen gelten.

6. Die Geschwindigkeit der raschen Koagulation der Polyonen hängt stark vom Schütteln ab, weniger ist das der Fall für die stäbchenförmigen Mononen.

Zürich, Agrikulturchem. Laborat. d. Eidg. Techn. Hochschule.
Oktober 1928.

# Die Elektrolytkoagulation stäbchenförmiger Kolloide.

## II. Die langsame perikinetische Koagulation.

Von

**Georg Wiegner und C. E. Marshall.**

(Mitteilung aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 28.)



### Einleitung.

Die Kinetik der langsamen Koagulation von Solen mit stäbchenförmigen Ultramikronen ist bisher nach direkten Methoden nicht studiert worden. H. Freundlich und seine Mitarbeiter haben allerdings das Altern von Benzopurpurin- und ähnlichen Solen nach indirekten Methoden untersucht und haben aus ihren Resultaten geschlossen, dass beim Altern eine geordnete Koagulation auftritt.

Wir haben die direkten ultramikroskopischen Zählmethoden benutzt, um zunächst die ungeordnete langsame perikinetische Koagulation von Stäbchen des Vanadinpentoxyds zu messen und um dann das Altern und die langsame Koagulation von Benzopurpurinsolen zu verfolgen. Die Mitteilung zerfällt demnach in zwei Teile:

Die langsame perikinetische Koagulation von stäbchenförmigen Ultramikronen des Vanadinpentoxyds.

Das Altern und die langsame Koagulation von Benzopurpurinsolen.

Der Übergang von der ungeordneten langsamen Koagulation der Stäbchen zum Altern wird am Ende des Abschnitts B bei der langsamen Koagulation des Benzopurpurins beschrieben werden, bei der beide Formen der Koagulation (ungeordnete und geordnete) nebeneinander auftreten.

### A. Die langsame perikinetische Koagulation von stäbchenförmigen Ultramikronen.

#### 1. Allgemeines.

Die Darstellung der Versuche ist bei den Experimenten betreffend die langsame perikinetische Koagulation im wesentlichen dieselbe, wie bei den Versuchen über die rasche perikinetische Koagulation von Stäbchen. Nur konnten verschiedene Versuche, die bei der raschen Koagulation ausgeführt wurden, bei der langsamen Koagulation nicht angestellt werden. Es war z. B. nicht möglich, den Einfluss der Stäbchengrösse auf den Verlauf der langsamen Koagulation für die gleiche Gleichgewichtskonzentration des Koagulators zu ermitteln. Wenn man zwei Stäbchensole mit verschiedener Teilchengrösse herstellt und wenn auch die chemische Natur der Stäbchen genau gleich ist, so sind die Oberflächen, die für die Elektrolytadsorption bei der Koagulation wichtig sind, verschieden. Damit verschiebt sich die Gleichgewichtskonzentration des Koagulators, der in gleichen Anfangsmengen zugesetzt wird, in beiden Systemen, wogegen erfahrungsgemäss die Sole gerade bei der langsamen Koagulation ganz besonders empfindlich sind. Kleine Elektrolytänderungen beeinflussen, wie nachgewiesen ist, die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation stark. Das Ermitteln der Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration von der Teilchenoberfläche und die Feststellung des Einflusses der Konzentration des Elektrolyten auf den langsamen Koagulationsverlauf wären notwendig gewesen, um den Einfluss der Teilchengrösse messen zu können. Wir verzichteten darauf, da schon beim Studium der raschen Koagulation einwandfrei festgestellt wurde, dass die Stäbchen um so schneller koagulieren, je länger sie sind. Man sieht keinen Grund dafür, dass sich diese Abhängigkeit bei der langsamen Koagulation ändern sollte.

Es machte ferner Schwierigkeiten, den Einfluss der Anfangszahl der Stäbchen auf den Verlauf der langsamen Koagulation festzustellen. Es wurden zu diesem Zwecke wohl mehrere Versuche nach der Schutzkolloidmethode von R. Zsigmondy und nach der kontinuierlichen Zähl-

methode von P. Tuorila angestellt. Man fand, dass beim Zusatz der gleichen Menge von koagulierenden Elektrolyten die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation um so kleiner war, je mehr Stäbchen im Anfang vorhanden waren. Das steht scheinbar in Widerspruch mit den Ergebnissen, die bei der raschen Koagulation der Stäbchen erhalten wurden, wonach die Koagulationsgeschwindigkeit um so grösser wird, je grösser die Anfangsteilchenzahl ist. Die Erklärung für das entgegengesetzte Verhalten bei der langsamen Koagulation liegt einfach darin, dass die konzentrierteren Sole mit den grösseren Anfangsteilchenzahlen aus der gleichen Elektrolytmenge mehr Elektrolyt adsorbieren als die verdünnteren Sole, wodurch die Gleichgewichtskonzentration des Koagulators in konzentrierten Solen stärker erniedrigt wird als in verdünnteren. Die Gleichgewichtskonzentration des Elektrolyten ist also beim gleichen Zusatz um so kleiner, je grösser die Anfangsteilchenzahl ist, wodurch die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation erheblich herabgesetzt wird, wie das für die Sole mit grösserer Anfangsteilchenzahl tatsächlich beobachtet wurde[1]). Für die rasche Koagulation, bei der ein grosser Elektrolytüberschuss angewendet werden muss, spielen die Adsorptionsverschiebungen des Elektrolyten keine Rolle und der Einfluss der Teilchenkonzentration kommt bei den Messungen rein heraus.

Eine weitere Besonderheit der langsamen Koagulation ist, dass bei langsamer Koagulation der Schütteleffekt in den ersten Minuten weniger ausgesprochen ist als bei der schnellen Koagulation. Demzufolge ist der Unterschied zwischen der Tuorila- und der Zsigmondymethode beim Beobachten der langsamen Koagulation kleiner als bei der Untersuchung der raschen Koagulation, wo das Schütteln nach der kontinuierlichen Methode die rasche Koagulation stark beschleunigt. Bei der langsamen Koagulation stimmten beide Methoden innerhalb der Fehlergrenzen nahezu überein.

Zuerst wird im folgenden gezeigt, dass Benzopurpurinsole mit nahezu sphärischen Teilchen eine normale langsame Koagulation nach M. v. Smoluchowski zeigen. Das entspricht der Beobachtung bei der raschen Koagulation, die mit kugeligen Teilchen auch normal verläuft. Dann wird die langsame Koagulation von Vanadin-

[1]) Bei den Versuchen mit verschiedenen Anfangsteilchenmengen wurde gleichmässig 0·01 norm. *NaCl* zugesetzt. Bei dieser Konzentration hat, wie später gezeigt wird, eine sehr kleine Verschiebung der Elektrolytkonzentration einen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation.

pentoxydsolen mit sichtbaren Stäbchen beschrieben werden, wobei sich ergibt, dass sie, wie die langsame Koagulation, durch eine schnelle Koagulationsgeschwindigkeit im Anfang charakterisiert ist, der eine Periode von annähernd normaler Koagulationsgeschwindigkeit folgt. Die genauen Beziehungen zwischen der Kinetik der langsamen und der raschen Koagulation, die in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben ist, sollen besprochen werden. Eine dritte Reihe von Versuchen wird die Untersuchung des Zusammenhangs von Koagulationsgeschwindigkeit und Elektrolytmenge bringen. Es wird sich zeigen, dass die Beziehungen ähnliche sind wie die, die an anderen Systemen gefunden wurden.

Im grossen und ganzen zeigen die Versuche, dass die langsame Koagulation, ebenso wie die schnelle, ein physikalischer Vorgang ist. Der Verlauf der langsamen Koagulation hängt ab von der Gestalt der Teilchen, die ihn in typischer Weise beeinflusst.

## 2. Normale langsame perikinetische Koagulation von annähernd kugeligen Ultramikronen des Benzopurpurins.

Sole mit nahezu kugelförmigen Teilchen geben eine normale langsame Koagulation nach M. v. SMOLUCHOWSKI, wobei der Bruchteil der wirksamen Zusammenstösse $\xi$ annähernd konstant ist[1]), wie die Tabelle 1 zeigt. Die Formel für die langsame Koagulation ist nach M. v. SMOLUCHOWSKI bei 18° C:

$$\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \frac{A}{\varrho} \xi t \nu_0}.$$

$\nu_t$ = Teilchenzahl zur Zeit $t$, $\nu_0$ = Teilchenzahl am Anfang, $A$ = Attraktionsradius, $\varrho$ = Teilchenradius, $\xi$ = Bruchteil der wirksamen Zusammenstösse, der bei der Koagulation konstant ist, $t$ = Zeit. $\frac{A}{\varrho}$ wird gleich 2 gesetzt. Für grosse Werte der Anfangsteilchenzahl $\nu_0$ geht die Formel über in:

$$\nu_t = \frac{1}{2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \frac{A}{\varrho} \xi t}.\ ^{2)}$$

---

[1]) P. TUORILA zeigte in unserem Laboratorium, dass der Wert von $\xi$ langsam abnehmen kann. Kolloidchem. Beih. 27, 44 bis 188, speziell S. 180 bis 181. 1928.

[2]) G. WIEGNER und P. TUORILA, Kolloid-Ztschr. 38, 3 bis 22, speziell S. 4. 1926.

Tabelle 1. Langsame Koagulation von amikroskopischem Benzopurpurin 4 B. Sol amikroskopisch. Benzopurpurin in doppelt destilliertem Wasser gelöst. Konzentration des reinen Farbstoffs: $3{\cdot}53 \cdot 10^{-5}$ mol. Koagulator: 0·2 norm. $NaCl$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet für rasche Koagulation $\nu_t$ ber.[1] | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}}$ $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$[2] | Teilchenzahl pro cm³ berechnet für langsame Koagulation $\nu_t$ ber.[3] |
|---|---|---|---|---|
| 0 | $\infty$ | — | — | — |
| 150 | $24{\cdot}50 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}50 \cdot 10^8$ | $12{\cdot}53 \cdot 10^8$ | 1·02 | $27{\cdot}85 \cdot 10^8$ |
| 270 | $17{\cdot}00 \cdot 10^8 \pm 1{\cdot}60 \cdot 10^8$ | $6{\cdot}96 \cdot 10^8$ | 0·82 | $15{\cdot}47 \cdot 10^8$ |
| 390 | $11{\cdot}20 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}90 \cdot 10^8$ | $4{\cdot}82 \cdot 10^8$ | 0·86 | $10{\cdot}71 \cdot 10^8$ |
| 510 | $7{\cdot}35 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}38 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}69 \cdot 10^8$ | 1·00 | $8{\cdot}19 \cdot 10^8$ |
| 900 | $4{\cdot}30 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}22 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}09 \cdot 10^8$ | 0·97 | $4{\cdot}64 \cdot 10^8$ |
| 1500 | $2{\cdot}94 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}09 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}25 \cdot 10^8$ | 0·86 | $2{\cdot}78 \cdot 10^8$ |
| 2400 | $2{\cdot}03 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}78 \cdot 10^8$ | 0·77 | $1{\cdot}74 \cdot 10^8$ |

Mittel: $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi = \mathbf{0{\cdot}90}$

Wenn $\frac{A}{\varrho} = 2$ gesetzt wird, ist $\xi$, der Bruchteil der wirksamen Zusammenstösse, **0·45**. Die Werte von $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ sind annähernd konstant, wie die vierte Vertikalspalte ausweist.

Es wurde weiterhin ein Benzopurpurinsol mit sichtbaren kugeligen Teilchen untersucht. Wie die Tabelle 2 zeigt, gehorcht es ebenfalls den Gesetzen der langsamen Koagulation nach M. v. SMOLUCHOWSKI.

---

[1]) Die Berechnung der raschen Koagulation geschah für unendlich viele Teilchen nach der Formel: $\nu_t = \frac{1}{2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \frac{A}{\varrho} \cdot t}$, wobei $\frac{A}{\varrho} = 2$ gesetzt wurde.

[2]) Der Wert $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ wird als $\frac{2 \nu_t \text{ ber.}}{\nu_t \text{ beob.}}$ berechnet, wobei $\xi$ der Bruchteil der bei der langsamen Koagulation wirksamen Zusammenstösse ist.

[3]) Die Berechnung für die langsame Koagulation wurde nach der Formel: $\nu_t = \frac{\nu_0}{1 + 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \frac{A}{\varrho} \xi t \nu_0}$ vorgenommen, die für grosse Werte von $\nu_0$ übergeht in $\nu_t = \frac{1}{2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \frac{A}{\varrho} \xi t}$. Für $\frac{A}{\varrho} \xi$ wurde der Mittelwert 0·90 eingesetzt.

Tabelle 2. Langsame Koagulation von submikroskopischem Benzopurpurin 4B, mit annähernd kugelförmigen Teilchen. Sol submikroskopisch. Benzopurpurin in einfach destilliertem Wasser gelöst. Koagulator: 0·4 norm. *NaCl*.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet für rasche Koagulation $\nu_t$ ber.[1] | Attraktionsradius / Teilchenradius $\frac{A}{\varrho}\cdot\xi$ [2] | Teilchenzahl pro cm³ berechnet für langsame Koagulation $\nu_t$ ber.[3] |
|---|---|---|---|---|
| 0 | $7{\cdot}48 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}27 \cdot 10^8$ | — | — | — |
| 150 | $6{\cdot}74 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}23 \cdot 10^8$ | $4{\cdot}68 \cdot 10^8$ | 0·37 | $5{\cdot}48 \cdot 10^8$ |
| 270 | $4{\cdot}29 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}61 \cdot 10^8$ | 1·38 | $4{\cdot}52 \cdot 10^8$ |
| 390 | $3{\cdot}37 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}40 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}93 \cdot 10^8$ | 1·54 | $3{\cdot}84 \cdot 10^8$ |
| 510 | $3{\cdot}35 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}45 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}47 \cdot 10^8$ | 1·21 | $3{\cdot}34 \cdot 10^8$ |
| 900 | $1{\cdot}89 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}63 \cdot 10^8$ | 1·65 | $2{\cdot}35 \cdot 10^8$ |
| 1500 | $1{\cdot}70 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}09 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}07 \cdot 10^8$ | 1·14 | $1{\cdot}61 \cdot 10^8$ |

Mittel: $\frac{A}{\varrho}\cdot\xi = \mathbf{1{\cdot}22}$

Wenn auch in dieser Versuchsreihe $\frac{A}{\varrho} = 2$ gesetzt wird, ist $\xi$, der Bruchteil der wirksamen Zusammenstösse, **0·61**.

Es wurde ein ähnlicher Versuch mit $11{\cdot}38 \cdot 10^8$ Teilchen im Kubikzentimeter desselben submikroskopischen Sols von Benzopurpurin 4 B durchgeführt. Er gab einen ziemlich konstanten Wert für die wirksamen Zusammenstösse $\xi = \mathbf{0{\cdot}625}$.

Die Benzopurpurinsole, die für die Versuche der Tabellen 1 und 2 benutzt wurden, waren dieselben, wie sie bei der Untersuchung der raschen Koagulation verwendet wurden (vgl. die vorhergehende Arbeit). Bei der raschen Koagulation waren für die Sole mit annähernd kugelförmigen Teilchen die $\frac{A}{\varrho}$-Werte konstant $\left(\frac{A}{\varrho}\right.$ ist nahezu $\left.2\right)$, bei

[1]) Die Berechnung von $\nu_t$ ber. für die rasche Koagulation geschah nach der Formel: $\nu_t = \frac{7{\cdot}48 \cdot 10^8}{1 + 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \cdot 2 \cdot 7{\cdot}48 \cdot 10^8 \cdot t}$.

[2]) Der Wert von $\frac{A}{\varrho}\cdot\xi$ wurde berechnet aus: $\frac{\nu_0 - \nu_t}{2{\cdot}66 \cdot 10^{-12}\, \nu_0 \cdot \nu_t t}$.

[3]) Die $\nu_t$ ber. Werte für die langsame Koagulation wurden mit Hilfe des gefundenen Mittelwerts $\frac{A}{\varrho}\cdot\xi = 1{\cdot}22$ nach der Formel berechnet:

$$\nu_t \text{ ber.} = \frac{7{\cdot}48 \cdot 10^8}{1 + 2{\cdot}66 \cdot 10^{-12} \cdot 1{\cdot}22 \cdot 7{\cdot}48 \cdot 10^8 \cdot t}.$$

der langsamen Koagulation erweisen sich entsprechend die $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Werte konstant, wie es die Annahmen von M. v. SMOLUCHOWSKI für kugelförmige Teilchen fordern.

## 3. Langsame Koagulation von stäbchenförmigen Ultramikronen des Vanadinpentoxyds.

### a) Herstellung und Methodik.

Die Sole waren die gleichen Sole, die bei der raschen Koagulation verwendet wurden. Betreffs Herstellung und Eigenschaften der Sole und Methodik der Untersuchung kann deshalb auf die voranstehende Arbeit (Abschn. C 1) verwiesen werden.

Die Technik des Zählens war ebenfalls dieselbe wie früher; in einigen Fällen wurde die Methode des kontinuierlichen Zählens nach P. TUORILA, in anderen Fällen die Methode des Unterbrechens der Koagulation durch Gelatinezusatz nach R. ZSIGMONDY gebraucht. Für die Umrechnung der Zahlen der sichtbaren Teilchen auf die gesamten Teilchenzahlen zu Beginn der Koagulation wurde für Vanadinpentoxydsole der Faktor 1·49 verwendet[1]).

### b) Abweichung der langsamen Koagulation der Stäbchen vom normalen Verhalten.

Stäbchenförmige Teilchen koagulieren auch im Verlauf der langsamen Koagulation im Anfang schneller als am Ende, wie es bereits bei der raschen Koagulation derselben Sole beobachtet wurde. Die Werte von $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ werden im Laufe der Zeit deutlich kleiner[2]). Das kann entweder mit einer Abnahme des Verhältnisses von Attraktionsradius zu Teilchenradius oder mit einer Abnahme des Bruchteils der wirksamen Zusammenstösse ($\xi$) oder mit beiden zusammenhängen. Vielleicht spielen beide Faktoren eine Rolle; denn in der vorigen Arbeit ist gezeigt, dass das Verhältnis Attraktionsradius zu Teilchenradius um so kleiner wird, je ausgesprochener der Stäbchencharakter der Ultramikronen ist und P. TUORILA, R. ZSIGMONDY, A. WESTGREN,

---

[1]) Siehe Abschnitt C 1 b der vorhergehenden Arbeit.

[2]) P. TUORILA beobachtete die Abnahme von $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ auch bei der langsamen Koagulation von Tonsuspensionen. Er diskutiert die Abhängigkeit der Abnahme des $\xi$-Wertes von der Teilchengrösse. Kolloidchem. Beih. 27, 44 bis 188, speziell S. 180 bis 181. 1928. Man vgl. dort die Literatur.

H. R. KRUYT und A. E. VAN ARKEL beobachteten, dass die wirksamen Zusammenstösse auch für kugelige Teilchen der Zahl nach allmählich abnehmen.

Die nächsten Tabellen zeigen die Abnahme der Geschwindigkeit der langsamen Koagulation im Laufe der Zeit an der Abnahme der $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Werte. Es seien nur einige typische Fälle aus dem grossen Versuchsmaterial herausgegriffen; die Zahlen der Tabelle 3 wurden nach der TUORILAmethode, die der Tabelle 4 nach der Methode von R. ZSIGMONDY unter Zusatz von Gelatine als Schutzkolloid erhalten.

Tabelle 3. Langsame Koagulation von Vanadinpentoxydsol. (Kontinuierliche Zählung nach P. TUORILA.) Stäbchen: 2 bis 9 $\mu$ lang. Koagulator: 0·01 norm. $NaCl$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet für rasche Koagulation $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}} \cdot \xi$ $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $8{\cdot}92 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}80 \cdot 10^8$ | — | — |
| 150 | $2{\cdot}99 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}10 \cdot 10^8$ | $5{\cdot}21 \cdot 10^8$ | 5·58 |
| 270 | $2{\cdot}79 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}16 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}91 \cdot 10^8$ | 3·43 |
| 390 | $2{\cdot}67 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}09 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}13 \cdot 10^8$ | 2·53 |
| 510 | $2{\cdot}58 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}14 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}61 \cdot 10^8$ | 2·03 |
| 900 | $2{\cdot}23 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}09 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}69 \cdot 10^8$ | 1·40 |
| 1500 | $2{\cdot}14 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}13 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}10 \cdot 10^8$ | 0·89 |
| 2400 | $1{\cdot}68 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}17 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}72 \cdot 10^8$ | 0·76 |
| 3600 | $1{\cdot}28 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}19 \cdot 10^8$ | $0{\cdot}49 \cdot 10^8$ | 0·70 |

Die $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Werte der vierten Vertikalspalte der Tabelle nehmen deutlich ab, ein Beweis, dass die Geschwindigkeit der langsamen Koagulation im Laufe der Zeit kleiner wird, wie es auch bei der raschen Koagulation der Fall ist.

Die Tabelle 3 zeigt ferner, dass bis etwa zur 390. Sekunde die langsame Koagulation rascher verläuft, als selbst die rasche Koagulation von kugelförmigen Teilchen nach M. v. SMOLUCHOWSKI; denn bei der langsamen Koagulation werden in diesem Zeitintervall $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Werte beobachtet, die grösser als 2 sind. Zur Erklärung des schnelleren Verlaufs der langsamen Koagulation im Anfang genügt also nicht die Annahme allein, dass die Zahl der wirksamen Zusammenstösse grösser ist. Beim $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Wert $= 2$ sind bereits 100% der Zusammenstösse, d. h. alle

Zusammenstösse, wirksam. Demnach muss bei der langsamen Koagulation der Stäbchen auch das Verhältnis $\frac{A}{\varrho}$ grösser als bei Kugeln geworden sein, was bereits bei der schnellen Koagulation nachgewiesen ist (vgl. die vorhergehende Arbeit).

Wir nehmen an, dass die Vergrösserung des $\frac{A}{\varrho}$-Wertes, ähnlich wie bei der raschen Koagulation, durch die stabförmige Ausbildung der Ultramikronen bedingt ist, wie das H. Müller überdies rechnerisch für die rasche Koagulation wahrscheinlich machte.

Die Tabelle 4 zeigt für dasselbe Vanadinpentoxydsol ebenfalls die Abnahme der $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Werte, besonders im Anfang der Koagulation. Die Zahlen sind, wie erwähnt, nach der Schutzkolloidmethode von R. Zsigmondy erhalten, die auch für kürzere Anfangszeiten Auszählungen ermöglicht.

Tabelle 4. Langsame Koagulation von Vanadinpentoxydsol. (Zählung nach der Schutzkolloidmethode von R. Zsigmondy.) Stäbchen 2 bis 9 $\mu$ lang. Koagulator: 0·01 norm. $NaCl$.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro cm³ berechnet für rasche Koagulation $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}} \cdot \xi$ $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $7{\cdot}44 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}29 \cdot 10^8$ | — | — |
| 30 | $4{\cdot}99 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}53 \cdot 10^8$ | $6{\cdot}65 \cdot 10^8$ | 8·27 |
| 60 | $3{\cdot}99 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}17 \cdot 10^8$ | $6{\cdot}01 \cdot 10^8$ | 7·28 |
| 90 | $3{\cdot}43 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}15 \cdot 10^8$ | $5{\cdot}49 \cdot 10^8$ | 6·56 |
| 150 | $3{\cdot}06 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}11 \cdot 10^8$ | $4{\cdot}67 \cdot 10^8$ | 4·82 |
| 270 | $2{\cdot}26 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}60 \cdot 10^8$ | 4·29 |
| 390 | $2{\cdot}21 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}07 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}92 \cdot 10^8$ | 3·07 |

In Tabelle 4 sind vor allem die ersten Zeiten der Koagulation aufgezeichnet. Es zeigt sich, dass in den ersten Sekunden die $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Werte besonders hoch sind, wie auch bei der raschen Koagulation. Von der 150. Sekunde an ist der Verlauf der langsamen Koagulation, nach den beiden Methoden gemessen, nicht sehr verschieden. Der Einfluss des Schüttelns, der bei der Tuorilamethode stärker ist, als bei der Schutzkolloidmethode, ist bei der langsamen Koagulation im allgemeinen, wie bereits erwähnt, geringer als bei der raschen Koagulation.

Die Zahlen der Tabellen 3 und 4 sind in die Fig. 1 eingezeichnet, in einem Massstabe, der den Figuren der vorhergehenden Arbeit entspricht, die die rasche Koagulation wiedergeben. Die Abszissen sind Zeiten, die Ordinaten sind reziproke Teilchenzahlen. Die zusammenhängend gezeichnete Linie stellt den Zusammenhang zwischen Zeit und reziproker Teilchenzahl für die langsame Koagulation dar, die nach der Methode von P. Tuorila untersucht wurde; die gestrichelte Linie gibt die entsprechende Kurve für die Untersuchung nach der Gelatinemethode. Die strichpunktierte Gerade zeigt den Verlauf für kugelige Teilchen nach M. v. Smoluchowski. Man sieht, dass die langsame Koagulation im Anfang sogar schneller als die rasche Ko-

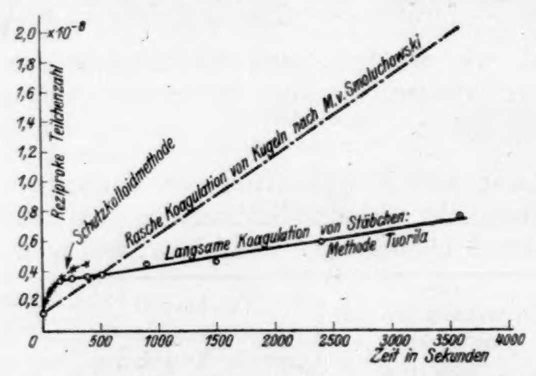



Fig. 1. Langsame perikinetische Koagulation von längeren Vanadinpentoxydstäbchen nach den Methoden von P. Tuorila und R. Zsigmondy untersucht. (Koagulator: 0·01 norm. *NaCl*, vgl. Tabellen 3 und 4.)

agulation kugelförmiger Teilchen nach M. v. Smoluchowski verläuft. Die Kurve biegt nachher um, und zwar etwas langsamer, als bei der raschen Koagulation (vgl. Fig. 2 der vorhergehenden Arbeit), so das nach etwa 300 Sekunden die langsame Koagulation langsamer weitergeht, als die rasche Koagulation kugelförmiger Teilchen nach M. v. Smoluchowski. Von der 500. Sekunde an verläuft die Kurve linear und entspricht einer langsamen Koagulation nach M. v. Smoluchowski. Im Falle der langsamen Koagulation, gemessen nach der Methode von P. Tuorila (Tabelle 3 oder ausgezogene Kurve der Fig. 1), beträgt für diesen Teil der Kurve über 500 Sekunden hinaus der Bruchteil der wirksamen Zusammenstösse 0·23.

Der Verlauf der langsamen Koagulation von Stäbchen gleicht also prinzipiell dem der raschen. Die Teilchenzahl-Zeitkurven der lang-

samen und raschen Koagulation sind bei kugelförmigen Teilchen affin in bezug auf die Zeit. Wenn man für Kugeln die $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Werte der langsamen Koagulation durch den konstanten $\xi$-Wert dividiert, bekommt man bei derselben Anfangsteilchenzahl die $\frac{A}{\varrho}$-Werte der raschen Koagulation. In Tabelle 6 der vorhergehenden Arbeit ist die rasche Koagulation des gleichen Vanadinpentoxydsols, die nach der gleichen Methode zu gleichen Zeiten untersucht wurde, gegeben. Sie entspricht der obigen Tabelle 3 für die langsame Koagulation.

Es seien für die ersten Zeiten die Werte von $\frac{A}{\varrho}$ für die rasche Koagulation von Vanadinpentoxyd einander gegenübergestellt, wie sie direkt beobachtet und aus der langsamen Koagulation durch Division von $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ mit $\xi = 0{\cdot}23$ berechnet wurden:

| Zeit in Sekunden | $\frac{A}{\varrho}$ direkt beobachtet bei rascher Koagulation | $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ direkt beobachtet bei langsamer Koagulation | $\frac{A}{\varrho}$ berechnet für rasche Koagulation aus langsamer Koagulation |
|---|---|---|---|
| 150 | 34·6 | 5·58 | 24·3 |
| 270 | 20·2 | 3·43 | 14·9 |
| 390 | 13·5 | 2·53 | 5·9 |

Man berechnet aus der langsamen Koagulation kleinere Werte für $\frac{A}{\varrho}$, also langsamere sogenannte rasche Koagulation, als man direkt beobachtet. Noch grösser wird der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung für die Untersuchungen der Koagulation nach der Gelatinemethode. Umgekehrt sind die direkt beobachteten Werte für die langsame Koagulation kleiner als die aus der raschen Koagulation berechneten. Wenn man also die Menge des koagulierend wirkenden Elektrolyten vermindert und damit vom Gebiet der raschen zu dem der langsamen Koagulation übergeht, wird im Gebiet der langsamen Koagulation die abnorm schnelle Anfangsgeschwindigkeit der raschen Koagulation stärker reduziert, als man es nach M. v. SMOLUCHOWSKI, allerdings für kugelförmige Teilchen, erwarten würde. Das Gebiet der langsamen Koagulation in Abhängigkeit von der Koagulatorkonzentration wird für Stäbchen dadurch verengert. Man braucht, um mit stäbchenförmigen Teilchen vom Gebiet der raschen zu dem der lang-

samen Koagulation zu kommen, den Elektrolytzusatz nicht so stark herabzusetzen, wie es beim Übergang von einem Gebiet zum anderen bei kugelförmigen Teilchen notwendig ist. Zur Erklärung könnte man einerseits annehmen, dass die stabförmigen Mononen weniger empfindlich sind als die Polyonen; die Mononen müssen also bei einer gegebenen Elektrolytkonzentration im Gleichgewicht eine höhere Ladung haben als die Polyonen; anderseits könnte man auch daran denken, dass die Reaktionen, die zur Koagulation führen (Ionenadsorption und Ionenaustausch) eine kleine, aber messbare Zeit erfordern, um ihr Gleichgewicht zu erreichen, so dass die volle Wirkung für eine gegebene Konzentration des koagulierend wirkenden Elektrolyten erst erreicht würde, nachdem sich schon Polyonen, die langsamer koagulieren, in beträchtlicher Menge gebildet haben. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten kann bisher nicht getroffen werden.

### c) Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die langsame Koagulation der Vanadinpentoxydstäbchen.

Das Gebiet der langsamen Koagulation von Vanadinpentoxydsolen wurde bisher nur nach indirekten makroskopischen Methoden untersucht, wobei bestimmte kritische Konzentrationen ermittelt wurden, in denen die Sole unter dem Einfluss verschiedener Elektrolytmengen koagulieren. In dieser Weise haben sowohl H. Freundlich und W. Leonhardt[1]), als auch H. Gessner[2]) die Koagulationswerte verschiedener Elektrolyte und verschiedener Sole ermittelt. Kurven, die die Abhängigkeit der Teilchenzahlen bei der langsamen Koagulation von der Konzentration des Elektrolyten zu einer bestimmten Zeit darstellen, sind bisher nicht aufgenommen worden.

Zur Methodik ist hier anzuführen, dass das Gelatineschutzverfahren nach R. Zsigmondy in üblicher Weise angewendet wurde. Als Koagulator wurde $NaCl$ gebraucht. Die Zeit wurde konstant auf 120 Sekunden eingestellt. Die Anfangsteilchenzahl war bei allen Versuchen dieselbe ($3{\cdot}40 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}13 \cdot 10^8$ Teilchen im Kubikzentimeter).

Die Versuchsresultate sind in Tabelle 5 gegeben und in die Figur 2 eingezeichnet.

Die Figur 2, in die die Zahlen der Tabelle 5 eingetragen sind, ist vom gleichen Typus, wie die Kurve, die H. Freundlich[3]) aus der An-

---

[1]) H. Freundlich und W. Leonhardt, Kolloidchem. Beih. **7**, 172 bis 211, speziell S. 187. 1915. [2]) H. Gessner, Kolloidchem. Beih. **19**, 213 bis 297. 1924. [3]) H. Freundlich, Kapillarchemie. 2. Aufl. S. 611. 1922.

Tabelle 5. **Langsame Koagulation von Vanadinpentoxyd mit 2 bis 9 $\mu$ langen Stäbchen.** Zeit: 120 Sekunden. Koagulator: *NaCl*.

| Konzentration des *NaCl* in Milliäquivalenten | Teilchenzahl pro cm³ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}} \cdot \xi$ $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ |
|---|---|---|
| 0 | $3{\cdot}40 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}13 \cdot 10^8$ | — |
| 0·0080 | $3{\cdot}21 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | 0·55 |
| 0·0090 | $3{\cdot}15 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | 0·73 |
| 0·0100 | $3{\cdot}06 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | 1·02 |
| 0·0110 | $2{\cdot}95 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | 1·41 |
| 0·0120 | $2{\cdot}77 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | 2·10 |
| 0·0130 | $2{\cdot}24 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^8$ | 4·77 |
| 0·0140 | $1{\cdot}88 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^8$ | 7·45 |
| 0·0160 | $1{\cdot}31 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}01 \cdot 10^8$ | 14·70 |
| 0·0200 | $0{\cdot}85 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}23 \cdot 10^8$ | 27·64 |
| 0·0300 | $0{\cdot}73 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}06 \cdot 10^8$ | 33·70 |

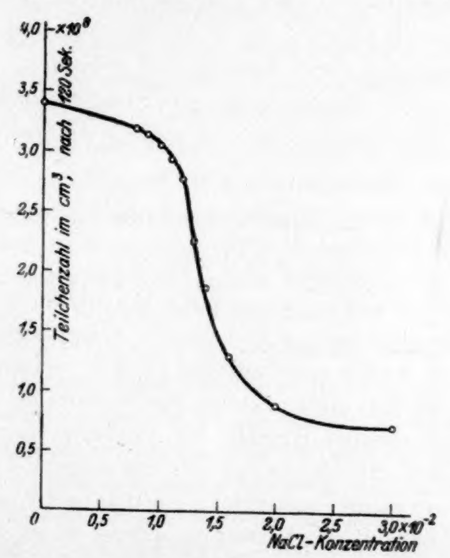



Fig. 2. **Zusammenhang zwischen Koagulatorkonzentration und Teilchenzahl nach 120 Sekunden. (Langsame Koagulation von 2 $\mu$ bis 9 $\mu$ langen Vanadinpentoxydstäbchen durch *NaCl*, vgl. Tabelle 5.)**

nahme ableitete, dass im Gebiet der langsamen Koagulation eine kritische Teilchengeschwindigkeit besteht, die überschritten werden muss, damit die Teilchen zur Adhäsion kommen. Ähnlich gestaltete Kurven erhielt man beim Studium des Zusammenhangs von Teilchenzahl und

Zeit im Gebiet der langsamen Koagulation, allerdings bei anderen Systemen.

Die Änderung der Geschwindigkeit der langsamen Koagulation kann aus der Kurve abgelesen werden. Zwischen den Konzentrationen $0{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$ und $2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$, also zwischen 8 und 20 Millimol ist sie stark abfallend. Das entspricht ungefähr dem Verhalten bei der langsamen Koagulation eines Goldsols, das A. Westgren[1]) untersuchte, wo die starke Änderung der Teilchenzahl mit der Konzentration zwischen 7 und 20 Millimol *NaCl* eintrat. Diese rasche Änderung der Geschwindigkeit der langsamen Koagulation mit dem Elektrolytgehalt wird im allgemeinen bei hydrophoben Kolloiden beobachtet. Weniger hydrophobe Sole, z. B. Ton, zeigen ein viel breiteres Gebiet der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration. Bei den ultramikroskopischen Untersuchungen, die R. Gallay[2]) in unserem Laboratorium anstellte, wurden Übergangszonen der langsamen Koagulation im Bereich von 0·1 bis 10 Millimol und von 1 bis 100 Millimol *KCl* für Calcium- bzw. Kaliumtone gefunden. Die Breite des Konzentrationsgebiets für die langsame Koagulationsgeschwindigkeit ist enger, als man es nach dem allgemeinen Charakter des Sols erwarten sollte.

## B. Das Altern und die langsame Koagulation von Benzopurpurinsolen.

### 1. Allgemeines.

Die Ultramikroskopie hat sich als brauchbar erwiesen, um das Studium der ungeordneten perikinetischen Koagulation von stäbchenförmigen Teilchen exakt durchzuführen. Wir hielten es deshalb für angebracht, die direkte ultramikroskopische Zählung auch zur Untersuchung des Problems der Kinetik der Alterung von Benzopurpurinsolen heranzuziehen. H. Freundlich[3]) und seine Mitarbeiter sind der Meinung, dass man es hier mit einer geordneten Koagulation zu tun hat. Die Brauchbarkeit der Ultramikroskopie ist allerdings in diesem Falle beschränkt, weil die Teilchen erst nach längerer Alterungszeit im Spaltultramikroskop sichtbar werden. Die ultramikroskopischen Messungen erstrecken sich daher allein auf das Gebiet, wo die Doppelbrechung nach H. Freundlich und H. Dannenberg nur noch relativ

---

[1]) A. Westgren, Ark. Kemi, Mineral., Geologi **7**, Nr. 6. 1918. [2]) R. Gallay, Kolloidchem. Beih. **21**, 431 bis 494, speziell S. 465. 1925. [3]) H. Freundlich, O. Schuster und H. Zocher, Z. physikal. Chem. **105**, 119. 1923. H. Freundlich und H. Dannenberg, Z. physikal. Chem. **119**, 96 bis 103. 1925.

geringen Änderungen unterliegt. Unsere direkten Messungen können aber trotzdem Interesse bieten, da sie in mancher Hinsicht ein genaueres Bild vom Alterungsprozess geben, als es nach indirekten Methoden erhalten werden kann.

Qualitative ultramikroskopische Beobachtungen an Benzopurpurin sind von den meisten früheren Beobachtern angestellt worden[1]). Es wurde gezeigt, dass Benzopurpurin 4 B in mässig konzentrierten Lösungen Sole gibt, die sichtbare Stäbchen enthalten; bringt man aber die Konzentration des Farbstoffs unter 0·1%, so sind die Zerteilungen praktisch optisch leer, wofern der Farbstoff rein ist. Enthält er jedoch beträchtliche Mengen von Natriumsalzen, oder werden Salze zu optisch leeren Zerteilungen zugesetzt, so entstehen stäbchenförmige Teilchen. Stets werden optisch leere Zerteilungen beim Erhitzen gebildet. Das Altern der Benzopurpurinsole ist charakterisiert durch Bildung und Wachstum von stäbchenförmigen Teilchen. Man kann das Altern quantitativ am besten beobachten, wenn man eine Farbstofflösung in der Hitze herstellt, sie dann abkühlt und Elektrolyt zusetzt. Es ist interessant, dass in 2 bis 3 Tagen optisch leere Lösungen hergestellt werden können, wenn man reinstes destilliertes Wasser zum Auflösen braucht. Ist aber das Wasser nicht ganz rein, oder wird zum reinsten Wasser etwas Natriumchlorid zugesetzt (es wurden z. B. 10 Millimol $NaCl$ im Liter verwendet), dann entsteht beim Peptisieren des festen Farbstoffs ein stabiles Sol mit kleinen, kugeligen, im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen. Wir stützten uns auf diese Beobachtungen beim Einstellen unserer Zerteilungen zum Zweck der Koagulationsversuche.

Das ultramikroskopische Studium des Alterungsvorgangs von Benzopurpurin zeigt deutlicher als die indirekten Methoden (wie z. B. Messungen der Doppelbrechung), dass wir es beim Altern mit einem sehr empfindlichen und komplexen Vorgang, nicht etwa mit einer gewöhnlichen langsamen Koagulation, zu tun haben.

Wenn nur kleine Elektrolytmengen zum Sol zugesetzt werden (10 bis 40 Millimol $NaCl$ zum Liter), so lässt sich der Alterungsprozess am besten aus zwei verschiedenen Vorgängen erklären: Es tritt zuerst eine geordnete Koagulation ein, deren Wirkung in der ersten Zeitperiode (im speziellen Beobachtungsfalle 72 Stunden) überwiegt. Dieser geordneten Koagulation folgt ein Kristallisationsprozess, der

[1]) Vgl. Literatur R. Zsigmondy, Kolloidchemie 2. 5. Aufl. S. 182 bis 183, 185. 1927.

sich über sehr lange Zeiträume erstreckt. Der zweite Prozess könnte auch eine geordnete Koagulation sein, die nur die Amikronen erfasst.

Beim Zusatz grösserer Elektrolytmengen spielt dagegen beim Altern zuerst eine ungeordnete langsame Koagulation eine Rolle; sie ist aber insofern von besonderer Art, als sie nach einiger Zeit aufhört, wenn die Elektrolytmenge im Anfang nicht sehr gross war. Durch den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich hindurch (0 bis 100 Millimol $NaCl$ auf $7{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ Mol Farbstoff) haben wir es offenbar beim Benzopurpurin mit einem bidispersen System aus Amikronen und Submikronen zu tun, in dem der Anteil der sichtbaren Submikronen mit zunehmender Elektrolytkonzentration wächst.

## 2. Herstellung der Zerteilungen und Methodik der Untersuchung.

Benzopurpurin 4 B (Kahlbaum) wurde in 80° warmem Wasser aufgelöst, die Lösung kühlte man auf Zimmertemperatur ab und dann wurde ein bestimmtes Volumen Natriumchloridlösung und Wasser zugesetzt, bis die Endkonzentration an technischem Farbstoff 0·680 g im Liter betrug. Das technische Farbstoffpräparat enthielt 9·4% $Na_2SO_4$ und 8·9% $NaCl$[1]). Die wirkliche Konzentration an reinem Farbstoff war somit 0·555 g im Liter; die Farbstofflösung war $7{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ mol. (Molekulargewicht von Benzopurpurin 724·4). Im Liter Farbstofflösung waren $1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Äquivalente $Na$ zugegen. Diese Menge muss zur $Na$-Menge addiert werden, die zum Altern der Farbstofflösung zugesetzt wurde.

Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen waren ohne Zusatz von $NaCl$ nicht völlig optisch leer. Sie enthielten $1 \cdot 10^8$ bis $2 \cdot 10^8$ grosse Ultramikronen, die wahrscheinlich aus einer organischen Verunreinigung stammten. Da aber die Zählungen bei den Alterungsversuchen in einer 50 bis 200fachen Verdünnung vorgenommen wurden, kann der Einfluss dieser wenigen grossen Ultramikronen völlig vernachlässigt werden.

Bereits in der vorhergehenden Arbeit wurde gezeigt, dass alle submikroskopischen Benzopurpurinstäbchen im Spaltultramikroskop ohne besondere Richtung durch den elektrischen Strom sichtbar gemacht werden. Es wurde für gut gealterte Sole (5 Monate alt, mit

[1]) Zur Bestimmung wurde der Farbstoff mit $HNO_3$ gefällt und auf einem gut gereinigten Ultrafilter ausgewaschen. Im Filtrate wurden Natrium, $SO_4$ und $Cl$ gewichtsanalytisch bestimmt.

10 bis 30 Milliäquivalenten *NaCl*) gezeigt, dass die Anwendung des Wechselstroms, der die Teilchen senkrecht zur Mikroskopachse und zum einfallenden Lichtstrahl richtet, nur eine Vermehrung der sichtbaren Teilchen von 10% ergibt. Jüngere, nur 9 Tage alte Sole mit demselben Elektrolytgehalt, in denen die Stäbchen viel kürzer waren, gaben mit und ohne Gleichrichtung der Stäbchen dieselbe Teilchenzahl. Es wurden deshalb die im folgenden gegebenen Teilchenzahlen nicht korrigiert. Die Zahlen für die längsten Zeitperioden und für die dünnsten Stäbchen können hier maximal 10% zu niedrig sein.

Die Zählungen der Teilchen in den jüngsten Solen waren äusserst schwierig, da die Ultramikronen sehr klein waren. Ein sehr gut verdunkelter Raum war nötig, die Bogenlampe musste auf das Maximum ihrer Helligkeit gebracht werden. Für jede Teilchenzahlbestimmung wurden 700 bis 1300 Einzelzählungen vorgenommen. In jedem Falle wurde auch der mittlere Fehler ($m$) angegeben, wie bei den Untersuchungen der ungeordneten Koagulation. Die Versuche waren innerhalb $\pm 3\ m$ gut reproduzierbar, wenn nach derselben Methode zu verschiedenen Zeiten gearbeitet wurde[1]).

## 3. Experimentelle Ergebnisse der Versuche betreffs Alterung und langsame Koagulation.

**a) Veränderungen beim Elektrolytgehalt 0 bis etwa 40 Milliäquivalente *NaCl*.**

Beim Zusatz von 0 bis etwa 40 Milliäquivalenten *NaCl* tritt wahrscheinlich zuerst eine geordnete Koagulation auf, der eine Zunahme der Teilchenzahl des Systems und eine Vergrösserung der Teilchengestalt folgt.

Die Tabelle 6 gibt die Zahlen der Ultramikronen im Kubikzentimeter Benzopurpurinsol ($7{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ Mol reiner Farbstoff im Liter) für verschiedene Zeiten, nachdem 10, 20, 30 und 40 Milliäquivalente *NaCl*

[1]) Die Versuche von S. Ghosh und N. R. Dhar (Kolloid-Ztschr. **43**, 389. 1927), durch die gezeigt werden soll, dass sich die Teilchenzahl mit der Verdünnung vermehrt, sind ein Beispiel unrichtiger Zähltechnik. Ihre Zählungen sind in viel zu hohen Konzentrationen vorgenommen worden, 6 bis 7 Teilchen je Netzeinheit kommen bei ihren Zählungen häufig vor. Wirklich genaue ultramikroskopische Zählungen können aber selbst an Goldsolen nur bei 0·1 bis 1 Teilchen in der Netzeinheit ausgeführt werden. Bei höheren Teilchenzahlen entgehen immer einzelne Teilchen der Zählung, da das Auge nicht 3 bis 4 Teilchen zugleich exakt auffassen kann. Bei stäbchenförmigen Ultramikronen sind die Bedingungen für gutes Auszählen noch schwieriger. Man sieht die Teilchen in verschiedener Form, je nach ihrer Stellung zur Mikroskopachse. Bei genauen Auszählungen von Benzopurpurin sollten daher nicht mehr als 0·2 bis 0·7 Teilchen in der Netzeinheit sein.

zugesetzt sind, was unter Berücksichtigung des Salzgehalts der Farbstofflösung 11·9, 21·9, 31·9 und 41·9 Milliäquivalente Natrium insgesamt im Liter ergibt. Der Zusatz von 5 Milliäquivalenten *NaCl* verursacht nachweislich keine Alterung.

Tabelle 6. Alterung von Benzopurpurinsolen nach Zusatz von Natriumchloridlösungen in geringerer Konzentration. (Veränderung der Zahl der sichtbaren Teilchen im Kubikzentimeter.)

| Zeit nach dem Zusatze von *NaCl* in Stunden | Zusatz von *Na* Ionen: | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $11{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Äqu. | $21{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Äqu. | $31{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Äqu. | $41{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Äqu. |
| | Teilchen im Kubikzentimeter ($\nu_t \pm m$) | | | |
| 7—7·5 | — | $42{\cdot}2 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}7 \cdot 10^9$ | $52{\cdot}5 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}8 \cdot 10^9$ | — |
| 23—24·5 | $13{\cdot}9 \cdot 10^9 \pm 0{\cdot}70 \cdot 10^9$ | $30{\cdot}9 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}5 \cdot 10^9$ | $49{\cdot}1 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}8 \cdot 10^9$ | $48{\cdot}1 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}1 \cdot 10$ |
| 31—32·5 | $8{\cdot}85 \cdot 10^9 \pm 0{\cdot}44 \cdot 10^9$ | $23{\cdot}8 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}0 \cdot 10^9$ | $36{\cdot}2 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}7 \cdot 10^9$ | $32{\cdot}0 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}1 \cdot 10$ |
| 50 | — | — | — | $26{\cdot}9 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}9 \cdot 10$ |
| 71—72 | $6{\cdot}95 \cdot 10^9 \pm 0{\cdot}44 \cdot 10^9$ | $18{\cdot}2 \cdot 10^9 \pm 0{\cdot}9 \cdot 10^9$ | $31{\cdot}4 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}8 \cdot 10^9$ | — |
| 220 | $7{\cdot}57 \cdot 10^9 \pm 0{\cdot}40 \cdot 10^9$ | $18{\cdot}5 \cdot 10^9 \pm 0{\cdot}9 \cdot 10^9$ | $32{\cdot}4 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}4 \cdot 10^9$ | — |
| 266 | — | — | — | $46{\cdot}8 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}4 \cdot 10$ |
| 674 | $10{\cdot}3 \cdot 10^9 \pm 0{\cdot}50 \cdot 10^9$ | $30{\cdot}4 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}4 \cdot 10^9$ | $44{\cdot}2 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}3 \cdot 10^9$ | — |
| 746 | — | — | — | $64{\cdot}3 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}7 \cdot 10$ |
| 1152 | $12{\cdot}4 \cdot 10^9 \pm 0{\cdot}56 \cdot 10^9$ | $38{\cdot}1 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}4 \cdot 10^9$ | $66{\cdot}9 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}5 \cdot 10^9$ | — |

Aus der Tabelle 6 ist ersichtlich, dass in jedem Falle zuerst eine Abnahme und dann eine allmähliche Zunahme der Teilchenzahl eintritt. Die minimale Teilchenzahl wird etwa nach 70 Stunden beobachtet. Man ersieht ferner aus der Tabelle, dass bei Gegenwart von 31·9 Milliäquivalenten *NaCl* eine Zunahme der Teilchenzahl mit vermehrtem Elektrolytzusatz bei Beobachtung nach gleichen Zeiten festzustellen ist. Dagegen ist bei Anwesenheit von 41·9 Milliäquivalenten die Änderung der Teilchenzahl dieselbe wie beim Zusatz von 31·9 Milliäquivalenten.

Es wurden noch einige interessante qualitative Beobachtungen gemacht. Innerhalb der ersten 266 Stunden nahm die Länge der Stäbchen mit der Menge des zugesetzten Kochsalzes zu; aber nach 1152 Stunden waren die Stäbchen in den verdünnteren Kochsalzlösungen länger als in den konzentrierten, wie folgende kleine Übersicht zeigt:

Länge der Stäbchen von Benzopurpurin nach 1152 Stunden.

| *NaCl*-Gehalt während des Alterns | Länge der Stäbchen |
|---|---|
| 11·9 Milliäquivalente | 5 bis 10 $\mu$ |
| 21·9 „ | 8 „ 10 $\mu$ |
| 31·9 „ | 6 „ 9 $\mu$ |
| 41·9 „ | 4 „ 8 $\mu$ |

Während der ersten zwei oder drei Beobachtungen waren die Stäbchen, die im System nach Zusatz von 11·9 Milliäquivalenten *NaCl* alterten, leichter zu zählen, obwohl sie kürzer waren, als die Stäbchen, die nach Zusatz von 21·9 und 31·9 Milliäquivalenten alterten. Offenbar waren die Stäbchen im System mit 11·9 Milliäquivalenten *NaCl* etwas dicker als die anderen. Das Sol mit Zusatz von 21·9 Milliäquivalenten *NaCl* gab dünnere Stäbchen als das mit 31·9 Milliäquivalenten, das mit 31·9 Milliäquivalenten dünnere, als das mit 41·9. Es besteht scheinbar nach Zusatz von 21·9 Milliäquivalenten *NaCl* ein Minimum der Dicke und ein Maximum der Länge der Stäbchen.

Die Abnahme der Teilchen während der ersten 70 Stunden kann nicht nach den Gleichungen von M. v. Smoluchowski für die langsame Koagulation berechnet werden. Die Zählungen gehen auch nicht auf so kurze Zeiten zurück, um bestimmte Gleichungen neu abzuleiten. Für einen bestimmten Zeitmoment ist die Beziehung zwischen der Teilchenzahl und der Elektrolytkonzentration bei den Messungen ganz verschieden vom Verhalten bei der normalen langsamen Koagulation, in deren Verlauf die Zahl der Partikel abnimmt, wenn die Elektrolytkonzentration steigt, während es hier umgekehrt ist. Man kann allerdings diese einfache Beziehung auch von vornherein nicht ohne weiters erwarten, weil wir es offenbar mit einem bidispersen System aus Submikronen und Amikronen, bzw. Molekülen zu tun haben, wie der spätere Verlauf der Koagulation nach mehr als 70 Stunden zeigt, wo die Teilchen an Zahl und Grösse zunehmen. Ein Teil des Farbstoffs ist im Ultramikroskop sichtbar, der Rest ist dagegen so fein zerteilt, dass er keinen Tyndallkegel zeigt.

Die Resultate sind nicht direkt mit den Messungen der Doppelbrechung von H. Freundlich und H. Dannenberg vergleichbar, weil die Konzentration des Farbstoffs nicht dieselbe war; aber wahrscheinlich ist die Vergrösserung der Doppelbrechung durch die Vermehrung der Teilchenzahl und die Vergrösserung der Gestalt der sichtbaren Ultramikronen bedingt.

#### b) Veränderungen beim Elektrolytgehalt etwa 40 bis etwa 100 Milliäquivalente *NaCl*.

Nach dem Zusatz von etwa 40 bis etwa 100 Milliäquivalenten *NaCl* zu einem Benzopurpurinsol von $7{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ Mol im Liter beginnt eine ungeordnete langsame Koagulation neben der Alterung, die die Hauptreaktion bleibt, eine Rolle zu spielen.

Die Tabelle 7 enthält die Teilchenzahlen für bestimmte Zeiten nach Zusatz von 50, 60 und 100 Milliäquivalenten *NaCl*, was unter Berücksichtigung des Salzgehalts des Farbstoffs 51·9, 61·9 und 101·9 Äquivalente *Na*-Ionen insgesamt auf $7{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ Mol Farbstoff (rein) ergibt.

Tabelle 7. Alterung von Benzopurpurinsolen nach Zusatz von Natriumchloridlösungen in mittlerer Konzentration. (Veränderung der Zahl der sichtbaren Teilchen im Kubikzentimeter.)

| Zeit nach dem Zusatze von *NaCl* in Stunden | Zusatz von *Na*-Ionen: $51{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Äqu. | $61{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Äqu. | $101{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ Äqu. |
|---|---|---|---|
| | Teilchen im Kubikzentimeter ($\nu_t \pm m$) | | |
| 0·75 | — | — | $46{\cdot}6 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}1 \cdot 10^9$ |
| 1·5 | — | — | $40{\cdot}8 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}1 \cdot 10^9$ |
| 2·25 | — | — | $32{\cdot}8 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}9 \cdot 10^9$ |
| 4·0 | — | — | 2[illegible]·4 $\cdot 10^9 \pm 1{\cdot}7 \cdot 10^9$ |
| 4·5 | $35{\cdot}3 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}2 \cdot 10^9$ | $35{\cdot}2 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}5 \cdot 10^9$ | — |
| 6·7 | — | — | $32{\cdot}3 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}5 \cdot 10^9$ |
| 24—25 | $50{\cdot}0 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}1 \cdot 10^9$ | $38{\cdot}8 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}9 \cdot 10^9$ | $70{\cdot}0 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}3 \cdot 10^9$ |
| 31—32 | $36{\cdot}2 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}0 \cdot 10^9$ | $33{\cdot}8 \cdot 10^9 \pm 1{\cdot}8 \cdot 10^9$ | $51{\cdot}9 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}6 \cdot 10^9$ |
| 47—48 | $41{\cdot}2 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}1 \cdot 10^9$ | $39{\cdot}4 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}2 \cdot 10^9$ | $48{\cdot}4 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}6 \cdot 10^9$ |
| 264 | $41{\cdot}6 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}5 \cdot 10^9$ | $56{\cdot}7 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}5 \cdot 10^9$ | $89{\cdot}1 \cdot 10^9 \pm 3{\cdot}2 \cdot 10^9$ |
| 768 | $75{\cdot}4 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}8 \cdot 10^9$ | $78{\cdot}1 \cdot 10^9 \pm 3{\cdot}1 \cdot 10^9$ | $82{\cdot}7 \cdot 10^9 \pm 2{\cdot}7 \cdot 10^9$ |

Qualitativ wurde beobachtet, dass die Stäbchen in dieser Reihe mit zunehmender *NaCl*-Menge dicker und kürzer wurden, wie folgende Übersicht zeigt:

Länge der Benzopurpurinstäbchen nach 768 Stunden.

| *NaCl*-Zusatz während des Alterns | Länge der Stäbchen |
|---|---|
| 51·9 Milliäquivalente | 3 bis 5 $\mu$ |
| 61·9 „ | 2 „ 3 $\mu$ |
| 101·9 „ | 1 „ 2 $\mu$ |

Nur nach Zusatz von 101.9 Milliäquivalenten war das Sol makroskopisch trübe.

Es ist nicht leicht, eine Erklärung für den offenbar komplizierten Zusammenhang von Zahl der sichtbaren Teilchen $\nu_t$ und Zeit $t$ in diesen Fällen zu finden. Die frühere Kurve, die den Zusammenhang zwischen Teilchenzahl und Zeit für geringere *NaCl*-Konzentrationen (0 bis etwa 40 Milliäquivalente) gibt, zeigt nach bestimmter Zeit ein deutliches Minimum für die Teilchenzahl. Die normale Kurve für die

langsame ungeordnete Koagulation eines völlig amikroskopischen Sols sollte ein Maximum für die Teilchenzahl ergeben, weil in der ersten Zeit nach Beginn der Koagulation zunächst nur die grössten Polyonen sichtbar werden, allmählich werden dann immer mehr Polyonen über die optische Auflösungsgrenze treten, und schliesslich muss diese Zahl normal nach M. v. Smoluchowski abnehmen. Wenn man nun die Kurven der Koagulation, die bei geringem $NaCl$-Zusatz beobachtet wurden, mit der Kurve der langsamen Koagulation kombiniert, unter der Annahme, dass beide Vorgänge, die durch die Kurven dargestellt werden, in mittleren $NaCl$-Konzentrationen (etwa 50 bis 100 Milliäquivalente) nebeneinander auftreten, dann kann man Kurven bekommen, die Maxima und Minima für die Teilchenzahlen aufweisen, wie es die Tabelle 7 ergibt. Es muss dazu bemerkt werden, dass die Zunahme der Teilchenzahl in den letzten Zeitperioden anzeigen würde, dass die ungeordnete langsame Koagulation beendet war, wenigstens in bezug auf die miteinander koagulierenden sichtbaren Ultramikronen. Fälle, in denen die ungeordnete langsame Koagulation eine Zeitlang wirkt und dann praktisch ihr Ende findet, sind öfter beobachtet worden[1]). Die Gründe dafür können verschiedene sein (Schutzkolloidwirkung nach R. Zsigmondy und A. Westgren; Abnahme der Wirksamkeit nach P. Tuorila).

Es wären noch die Zunahmen der Teilchenzahlen und ihr Grössenwachstum gegen Ende des Alterns zu diskutieren, die bei allen Alterungsversuchen gleichmässig auftreten. Es könnten mehrere Erklärungsmöglichkeiten vorgebracht werden. Man könnte daran denken, dass der Alterungsprozess in diesen Zeiten nur noch ein Kristallisationsprozess ist. Er schreitet an den sichtbaren Stäbchen fort, während sich daneben noch neue Kristallisationskeime bilden. Weniger wahrscheinlich ist es, dass die Amikronen gegen Elektrolytzusatz empfindlicher sind als die Submikronen. Wäre das der Fall, so könnten die Amikronen noch an die Submikronen langsam koagulieren, nachdem die Submikronen bereits so gross geworden sind, dass sie selber nicht mehr langsam unter sich koagulieren können, die Amikronen dagegen vermöchten auch noch unter sich langsam zu koagulieren und neue sichtbare Submikronen zu bilden. Die sichtbaren Teilchen würden der Zahl nach zunehmen und grösser werden. Unsere bisherigen Versuche gestatten nicht, eine endgültige Entscheidung zu treffen.

---

[1]) Vgl. z. B. A. Westgren, Ark. Kemi, Mineral., Geologi 7, Nr. 6, Tabelle 5. 1918.

**c) Veränderungen eines verdünnteren Benzopurpurinsols beim Elektrolytgehalt über 100 Milliäquivalente *NaCl*.**

Beim Zusatz von mehr als 100 Milliäquivalenten *NaCl* tritt die langsame Koagulation der Stäbchen in den Vordergrund, die noch deutlich durch den Alterungsprozess beeinflusst wird.

Das für diesen Versuch gebrauchte Sol war ein Sol, das nach 10 Millimol *NaCl* Zusatz 746 Stunden gealtert war, und dessen sichtbare Stäbchen 4 bis 9 $\mu$ lang waren. Es wurde 21·8 mal verdünnt. Die Zählungen wurden nach Tuorilas Methode vorgenommen und 6 mal wiederholt. Die Ergebnisse stehen in der Tabelle 8. Das Sol enthielt $3{\cdot}53 \cdot 10^{-8}$ Mol reinen Farbstoff.

Tabelle 8. Langsame Koagulation unter Alterungserscheinungen von verdünnterem Benzopurpurinsol nach Zusatz von Natriumchlorid in höherer Konzentration. (Veränderung der sichtbaren Teilchenzahl im Kubikzentimeter.) Zusatz: 200 Milliäquivalente *NaCl*.

| Zeit in Sekunden $t$ | Teilchenzahl pro $cm^3$ beobachtet $\nu_t$ beob. $\pm m$ | Teilchenzahl pro $cm^3$ berechnet für rasche Koagulation $\nu_t$ ber. | $\frac{\text{Attraktionsradius}}{\text{Teilchenradius}} \cdot \xi$ $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $5{\cdot}00 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}29 \cdot 10^8$ | — | — |
| 150 | $4{\cdot}84 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}35 \cdot 10^8$ | $3{\cdot}58 \cdot 10^8$ | 0·17 |
| 270 | $3{\cdot}78 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}20 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}91 \cdot 10^8$ | 0·90 |
| 390 | $3{\cdot}14 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}10 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}46 \cdot 10^8$ | 1·14 |
| 510 | $2{\cdot}91 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}13 \cdot 10^8$ | $2{\cdot}12 \cdot 10^8$ | 1·57 |
| 900 | $2{\cdot}68 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}15 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}47 \cdot 10^8$ | 1·04 |
| 1500 | $2{\cdot}32 \cdot 10^8 \pm 0{\cdot}09 \cdot 10^8$ | $1{\cdot}00 \cdot 10^8$ | 0·80 |

Der Verlauf dieser langsamen Koagulation von Benzopurpurin sieht etwas anders aus als der von Vanadinpentoxyd. Bei der langsamen Koagulation von Vanadinpentoxyd sind die $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Werte zu Beginn am höchsten; sie nehmen dann gesetzmässig ab, wie es auch bei der raschen Koagulation dieses Sols beobachtet wurde. Hier beim langsamen Koagulieren von Benzopurpurin sind dagegen die $\frac{A}{\varrho} \xi$-Werte zuerst klein, erreichen nach 510 Sekunden ein Maximum, dann gehen die Werte wieder zurück.

Die qualitativen Beobachtungen, die bei dieser Koagulation gemacht werden, sind interessant. Zuerst wurde eine rasche Ver-

dickung der Stäbchen beobachtet, ohne die gewöhnliche rasche Abnahme der Teilchenzahl. Man hatte den Eindruck, dass Amikronen an die Stäbchen koagulieren. Während dieser Prozess vor sich ging, beobachtete man eine ausgesprochene Neigung der Submikronen zu Ketten- oder Netzbildung. Die Stäbchen verbanden sich mit ihren Enden aneinander. Nach 2 bis 3 Minuten sah man dann das gewöhnliche Bild von langsamer Koagulation der Stäbchen, es entstanden unregelmässige Aggregate. Ein ähnlicher Versuch mit 400 Milliäquivalenten $NaCl$ zeigte diese Kettenbildung noch ausgesprochener, der ganze Vorgang spielte sich überdies rascher ab. Diese Bildung von Ketten scheint ein Ausdruck der Tendenz zur Bildung von orientierten Teilchen bei der Koagulation mit Natriumchlorid zu sein. Man beobachtete sie nie beim Koagulieren mit $SrCl_2$. Während des ganzen Koagulationsverlaufs mit $NaCl$ entstanden relativ wenige kugelige Aggregate, praktisch koagulierte der ganze hochdisperse Anteil des Systems an die gröber dispersen Stäbchen.

Der ganze Verlauf der Koagulation von Benzopurpurin, wie er durch den Gang der $\frac{A}{\varrho} \cdot \xi$-Werte ausgedrückt wird, zeigt nur wenig Ähnlichkeit mit der raschen Koagulation desselben Systems. Im vorliegenden Falle der langsamen Koagulation wirken zwei komplizierende Faktoren mit: Die Anlagerung der Amikronen an die Submikronen und der richtende Effekt bei der langsamen Koagulation. Bei der raschen Koagulation spielen diese Faktoren keine Rolle, und der ganze Vorgang, der sehr schnell abläuft, gibt uns nur die Geschwindigkeit der Koagulation der submikroskopischen Stäbchen miteinander. Vielleicht haben beim Benzopurpurin die submikroskopischen Stäbchen bereits Polyonen gebildet, bevor die Koagulation der Amikronen auf den Polyonen beginnt. Das Auftreten der grösseren Polyonen im Falle der raschen Koagulation beim Benzopurpurin ist ganz analog ihrem Entstehen beim Vanadinpentoxyd. Es gleicht durchaus nicht dem Entstehen der Polyonen beim Koagulieren von optisch leeren Lösungen mit $SrCl_2$.

F. Haber[1]) hat auf den Einfluss von Ordnungsgeschwindigkeit und Häufungsgeschwindigkeit bei der Ausbildung von amorphen und kristallinen Niederschlägen hingewiesen. Wenn wir die Versuche betreffs Alterung, langsamer und rascher Koagulation von Benzopur-

[1]) F. Haber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 1717 bis 1733. 1922.

purinsolen zusammenfassend überblicken, so können wir feststellen, dass beim Zusatz von geringen Elektrolytmengen (im Beobachtungsfalle 0 bis etwa 40 Milliäquivalente *NaCl*), die Ordnungsgeschwindigkeit gegenüber der Häufungsgeschwindigkeit so überwiegt, dass die Alterung bei diesen relativ kleinen Koagulatorzusätzen eine Kristallisation oder eine geordnete Koagulation ist, beim Zusatz von mittleren Koagulatormengen (im Beobachtungsfalle etwa 40 bis etwa 100 Milliäquivalente *NaCl*), macht sich neben dieser geordneten Koagulation eine ungeordnete langsame perikinetische Koagulation bemerkbar, die dann bei höheren Elektrolytkonzentrationen (über 100 Milliäquivalente *NaCl*) das Übergewicht über die geordnete Koagulation gewinnt. Im Falle der raschen Koagulation endlich (vgl. die vorhergehende Arbeit) verläuft die Reaktion so schnell, dass sie vollkommen ungeordnet ist. Einige Zeit nach Beginn der raschen Koagulation, wenn die Polyonen kugelig geworden sind, gehorcht sie selbst bei Stäbchen, die als Mononen vorhanden waren, recht genau den Koagulationsgesetzen von M. v. SMOLUCHOWSKI. Das Altern und die Elektrolytkoagulation des Benzopurpurinsols sind also ein gutes Beispiel für die zunehmende Überlagerung der Häufungsgeschwindigkeit, die bei der raschen Koagulation maximal ist, über die Ordnungsgeschwindigkeit, die beim langsamen Altern massgebend ist.

### C. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die langsame Koagulation (untersucht an Benzopurpurin 4 B) verläuft nach den Gesetzen von M. v. SMOLUCHOWSKI, solange die Ultramikronen noch kugelförmig sind (gemessen wurden amikroskopisches und submikroskopisches Benzopurpurin, langsam koaguliert mit Natriumchlorid).

2. Das Schütteln hat auf die langsame Koagulation weniger Einfluss als auf die rasche.

3. Bei typischer Stäbchenausbildung (untersucht am Vanadinpentoxydsol) verläuft in den ersten Zeiteinheiten die langsame Koagulation rascher als in den späteren. Das gleiche wurde bei der raschen Koagulation gefunden (siehe die vorhergehende Arbeit). Die langsame Koagulation von stäbchenförmigen Ultramikronen kann in den Anfangszeiten eine grössere Geschwindigkeit haben, als selbst die rasche Koagulation von kugeligen Ultramikronen. Der Übergang von der raschen zur langsamen Koagulation geschieht bei abnehmender Elektrolytmenge so, dass die Verlangsamung der Koagulation bei

Stäbchen stärker ist als bei Kugeln (gemessen an Vanadinpentoxydsolen).

4. Für ein Vanadinpentoxydsol mit 2 bis 9 $\mu$ langen Stäbchen wurde in einem bestimmten Zeitpunkte die Abhängigkeit der jeweils beobachteten Teilchenzahl von der Elektrolytkonzentration genauer gemessen. Es zeigte sich, dass die Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Konzentration des Koagulators ähnlich ist, wie man sie bereits bei lyophoben kugeligen Solen beobachtet hat.

5. Das stäbchenförmige Benzopurpurinsol wurde während des langsamen Alterns, während der langsamen und während der raschen Koagulation qualitativ und quantitativ ultramikroskopisch untersucht. Beim langsamen Altern in Gegenwart von geringen Elektrolytmengen ($NaCl$) überwiegt die geordnete Koagulation. Bei der langsamen Koagulation mit mittleren Elektrolytmengen überlagern sich geordnete Koagulation und langsame ungeordnete perikinetische Koagulation. Bei grösseren Elektrolytmengen überwiegt endlich die ungeordnete perikinetische Koagulation. Je grösser die Häufungsgeschwindigkeit bei der Koagulation ist, und je mehr sich die Stäbchen der Kugelgestalt nähern, um so besser stimmt der beobachtete Koagulationsverlauf mit dem nach M. v. Smoluchowski berechneten überein. Die Abweichungen davon sind also um so stärker, je ausgesprochener die Stäbchengestalt der Ultramikronen ist und je langsamer die Teilchenvereinigung erfolgt (Beobachtungen am Benzopurpurin).

---

Wir danken herzlich den Herren Dr. Fritz Werner und H. Pallmann für ihre freundliche Hilfe bei Fertigstellung der Manuskripte. Es sei ferner dem englischen Ministerium für Landwirtschaft und Fischerei (Ministry of Agriculture and Fisheries in London) ganz ergebenst dafür gedankt, dass es dem einen von uns (C. E. M.) die Mittel eines Forschungsstipendiums zur Verfügung stellte, die ihm erlaubten, im Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich agrikulturchemische und kolloidchemische Methoden zu studieren und die vorliegenden beiden Arbeiten experimentell durchzuführen.

Zürich, Agrikulturchem. Laborat. d. Eidg. Techn. Hochschule.
Oktober 1928.

# Über den Grenzwert der latenten Verdampfungswärme.

Von

J. E. Verschaffelt.

(Eingegangen am 8. 11. 28.)

**Inhalt.**

Bemerkung über einen rezenten Aufsatz von Herrn v. Kolossowsky [1]).

Ich wünsche nicht weiter mit Herrn v. Kolossowsky zu diskutieren. Wohl aber muss ich, auch im Namen des Herrn van Laar, energisch protestieren gegen die falsche Darstellung, welche er von dem Zweck unserer Diskussion in dieser Zeitschrift[1]) gegeben hat. Denn nicht Herr van Laar und ich haben uns bemüht, aus den thermodynamischen Formeln Schlüsse zu ziehen, welche nicht daraus gezogen werden können, sondern er ist es, der behauptet hat, dass nach der Thermodynamik bei $T = 0$ auch $\lambda = 0$ sein muss. Ich stelle fest, dass er jetzt die Unrichtigkeit dieser Behauptung eingesehen hat. Nun soll er aber die Leser nicht irreführen dadurch, dass er es so darstellt, als wäre er stets der Ansicht gewesen, dass die Thermodynamik über den wahren Grenzwert von $\lambda$ bei $T = 0$ nichts aussagt, und verschweigt, dass er in mehreren Aufsätzen[2]), die er auffallenderweise nicht zitiert, gerade das Gegenteil zu beweisen versucht hat. Korrekterweise hätte er zugeben müssen, geirrt zu haben.

---

[1]) Z. physikal. Chem. **136**, 314. 1928. [2]) Z. Physik **43**, 509. 1927. Physikal. Ztschr. **27**, 475. 1927. J. chim. phys. **23**, 728. 1926. **24**, 621, 723. 1927.

Gent (Belgien), 6. November 1928.

# Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustandes. IV [1]).

## Lösungs- und Solvatationsenergien, ihre Berechnung und Vergleich. Sind die elektrolytischen Ionen solvatisierte Gasionen?

Von

**Karl Fredenhagen.**

(Eingegangen am 15. 11. 28.)

**Inhalt.**

„Die elektrolytischen Lösungsenergien Gasatom → Lösungsion und die Solvatationsenergien Gasion → Lösungsion werden definiert, für eine Anzahl von Elementen berechnet und miteinander verglichen. Für die Annahme, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen seien, ist bisher kein Beweis erbracht worden, und es wird gezeigt, dass der Durchführung einer solchen Annahme grosse Schwierigkeiten entgegenstehen."

### 1. Definition der elektrolytischen Verteilungszahlen und Lösungsenergien.

Wenn sich ein beliebiger Stoff $E$ zwischen einer Gas- und einer Flüssigkeitsphase verteilt, und wir mit $c$ und $c'$ die jeweils vorhandenen Konzentrationen in beiden Phasen und mit $P$ die Verteilungszahl des Stoffes $E$ gegenüber dem gegebenen Lösungsmittel bezeichnen, so ist die maximale Arbeit $A$, welche wir bei dem Verteilungsvorgang gewinnen können, gegeben durch den Ausdruck:

$$A = RT \ln P \frac{c(E)}{c'(E)}. \tag{1}$$

Sobald

$$\frac{c'(E)}{c(E)} = P, \tag{2}$$

sind beide Phasen miteinander im Gleichgewicht und $A$ wird gleich Null oder anders ausgedrückt: Für $c(E) = c'(E)$ wird:

$$A = RT \ln P. \tag{3}$$

Die Verteilungszahl ist also ein Mass der vom Lösungsmittel auf den zu lösenden Stoff ausgeübten Lösungskräfte. Über die Ursachen dieser Lösungskräfte sind bisher kaum nähere Vorstellungen entwickelt worden, sie sind uns zur Zeit noch unbekannt.

In den vorhergehenden Arbeiten[1]) habe ich den Nachweis geführt, dass die gleichen Formeln (1), (2) und (3) auch für die elektromotorisch wirksamen Vorgänge, d. h. für den Fall gelten, dass ein Atom in einem gegebenen Lösungsmittel als elektrolytisches Ion, oder wie ich im folgenden kurz sagen werde, als Lösungsion in Lösung geht.

Wenn ein Element $E$ in einem gegebenen Lösungsmittel, z. B. als einwertiges positives Ion in Lösung geht, so erhalten wir für die bei diesem Vorgang zu gewinnende maximale Arbeit als elektrische Energie:

$$A = \varepsilon n F = RT \ln P_{(E)} \frac{c(E)}{c'(E)}. \tag{1a}$$

Hierin bedeuten $\varepsilon$ die Spannung und $F$ die FARADAYsche Konstante, $c(E)$ die Konzentration der Gasatome in der Gasphase, $c'(E)$ die der Lösungsionen in der Flüssigkeitsphase und $P(E)$ die elektrolytische Verteilungszahl der Gasatome des Elements $E$ gegenüber dem zugehörigen Lösungsionen[2]).

Sobald

$$\frac{c'(E)}{c(E)} = P_{(E)}, \tag{2a}$$

sind Gas- und Flüssigkeitsphase miteinander im Gleichgewicht, was in diesem Falle gleichbedeutend damit ist, dass zwischen ihnen das Potential Null herrscht, und wenn $c(E) = c'(E)$, wird

$$F = RT \ln P_{(E)}. \tag{3a}$$

Dieser Ausdruck stellt also die elektrolytische Lösungs- oder Verteilungsenergie dar, welche beim Übergang von einem Mol der Gasatome von gegebener Konzentration in die zugehörigen Lösungsionen gleicher Konzentrationen gewonnen werden kann.

---

[1]) Siehe die vorhergehenden Arbeiten I: Z. physikal. Chem. **128**, 1. 1927. II: Z. physikal. Chem. **128**, 239. 1927. III: Z. physikal. Chem. **134**, 33. 1928. Diese Arbeiten sind im folgenden als I, II und III zitiert.

[2]) Die Gleichung (1a) ist ihrer Form nach übereinstimmend mit der bekannten NERNSTschen Formel, nur dass in dieser $P_{(E)}$ die NERNSTsche elektrolytische Lösungstension des Elements $E$ bedeutet, welche auf eine gegebene Konzentration der Gasatome $E$, nämlich bei festen Stoffen auf ihre Sättigungskonzentration, bei gasförmigen auf Atmosphärendruck bezogen ist. Im Gegensatz hierzu bedeutet $P_{(E)}$ in Formel (1a), wie auch aus den weiteren Formeln (2a) und (3a) hervorgeht, die von mir schon in den früheren Arbeiten definierte elektrolytische Lösungskonstante, welche auf gleiche Konzentrationen der Gasatome und der zugehörigen Lösungsionen bezogen ist.

Die Anwendung der auf thermodynamischer Grundlage ruhenden Beziehungen (1a) bis (3a), die ja im übrigen nur eine Anwendung des Verteilungssatzes oder der zweckentsprechend geänderten NERNSTschen Formel sind, führt zu den in den früheren Arbeiten aufgestellten einfachen Beziehungen zwischen der neutralen Dissoziation in der Gasphase und der elektrolytischen Dissoziation in der zugehörigen Flüssigkeitsphase.

An einer grösseren Anzahl von Beispielen konnte ich in III zeigen, dass bei der Verteilung eines Salzes (*BS*) zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase die Ionenprodukte in der Lösung gleich sind dem Produkt der elektrolytischen Verteilungszahlen der Komponenten des Salzes mit seinem Dissoziationsprodukt in der Gasphase:

$$c'(B) \cdot c'(S) = P_{(B)} \cdot P_{(S)} \cdot c(B) \cdot c(S). \quad (4)$$

Ich glaube, dass hiermit eindeutig der Beweis erbracht ist, dass der Energieunterschied zwischen den Gasatomen und den zugehörigen Lösungsionen durch die elektrolytischen Lösungszahlen gegeben ist, und dass sich die zu gewinnende maximale Arbeit für die elektromotorisch wirksamen Vorgänge in der gleichen Weise wie bei gewöhnlichen Verteilungsvorgängen durch eine einfache Verteilungsfunktion Gasatome gegen Lösungsionen wiedergeben lässt.

Das Auffallende und Überraschende dieses Ergebnisses liegt darin, dass das für die elektromotorisch wirksamen Vorgänge charakteristische Moment, dass nämlich die neutralen Gasatome beim Übergang in die Lösung in die Lösungsionen übergehen, also einen Ladungscharakter annehmen, energetisch überhaupt nicht in die Erscheinung tritt.

Bei den elektromotorisch wirksamen Lösungsvorgängen müssen hiernach also die Lösungskräfte, indem sie die neutralen Atome in die Lösung hineinziehen, zugleich dahin wirken, dass die in den Wirkungsbereich des flüssigen Lösungsmittels übergehenden Atome ihren Ladungscharakter annehmen, d. h. in den Lösungsionenzustand übergehen, aber ohne dass die Annahme dieses Ladungscharakters mit der Aufnahme oder Abgabe eines einem besonderen Ionisierungsvorgang entsprechenden Energiebetrags verbunden wäre.

Dieses Ergebnis steht in Gegensatz zu der Auffassung, nach der die elektromotorisch wirksamen Vorgänge in der Weise zu deuten sind, dass sich die Atome zunächst in die Gasionen umwandeln und erst diese als Lösungsionen in Lösung gehen.

**2. Ionenverteilungszahl und Ionenverteilungsenergie.**

Wir wollen nun auch die Folgerungen ziehen, zu denen diese Auffassung führt, wobei ich zugleich darauf hinweisen möchte, dass bis heute noch kein Beweis dafür erbracht ist, dass die Lösungsionen tatsächlich solvatisierte Gasionen sind, sondern dass es sich hierbei nur um eine aus einem später noch näher zu erörternden Grunde allerdings sehr plausible, aber darum doch noch nicht bewiesene Annahme handelt. Was der direkten Messung unterliegt, sind die vorstehend und in den früheren Arbeiten definierten elektrolytischen Lösungs- oder Verteilungsenergien, welche dem Übergang vom neutralen Atom zum Lösungsion entsprechen. Wir können aber auch die Verteilungsenergien berechnen, welche den Übergang der Gasionen in die zugehörigen Lösungsionen darstellen. Aus den Ionisierungsspannungen bzw. den Elektroaffinitäten der Elemente können wir berechnen, bei welchem Konzentrationsverhältnis die Gasatome eines Elements mit den zugehörigen Gasionen im Gleichgewicht stehen: Bei Natrium z. B., dessen Ionisierungsspannung gleich 5·13 Volt ist, berechnet sich, dass im Gleichgewicht die Konzentration der Natriumgasatome $10^{88}$ mal grösser ist als die der Natriumgasionen:

$$c\,(\text{Natriumgasatom}) = 10^{88} \cdot c\,(\text{Natriumgasion}).$$

Die Potentialdifferenzen, welche die miteinander im Gleichgewicht stehenden Natriumgasatome und Natriumgasionen gegen eine gegebene Lösung von Natriumlösungsionen haben, müssen einander gleich sein. Wenn wir in gleicher Weise, wie wir vorhin für den Übergang der Gasatome in die Lösungsionen die elektrolytischen Verteilungszahlen $P_{(E)}$ definiert haben, für den Übergang der Gasionen in die Lösungsionen eine entsprechende Verteilungszahl definieren und diese mit $P_{(E_J)}$ bezeichnen, so muss die Gleichung gelten:

$$RT \ln P_{(E)} = \frac{c(E)}{c'(\overset{+}{E})} = RT \ln P_{(E_J)} \cdot \frac{c\,(\text{Gasion})}{c'(\overset{+}{E})}.$$

Hieraus folgt:

$$P_{(E_J)} : P_E = c(E) : c\,(\text{Gasion}).$$

Da das Gleichgewichtsverhältnis der neutralen Gasatome zu dem der zugehörigen Gasionen bekannt ist, so folgt, dass die Gasionenverteilungszahl um den der Ionisierungsspannung entsprechenden Faktor grösser ist, als die Verteilungszahl der zugehörigen neutralen

Gasatome. Aus der Ionenverteilungszahl ergibt sich die Ionenverteilungsenergie

$$\varepsilon_J F = RT \ln P_{(E_J)}.$$

Wie wohl nicht näher begründet zu werden braucht, ist die der Ionenverteilungsenergie entsprechende Spannung $\varepsilon_J$ (Gasion → Lösungsion) um den Betrag der Ionisierungsspannung grösser, als die der zu Anfang dieser Arbeit definierten elektrolytischen Verteilungsenergie entsprechende Spannung $\varepsilon$ (Gasatom → Lösungsion).

### Ionenverteilungsenergie oder Solvatationsenergie und ihr Vergleich mit der elektrolytischen Lösungsenergie.

Die in dieser Weise definierte Ionenverteilungsenergie steht übrigens in engster Beziehung zu der von FAJANS definierten Solvatationswärme. Von dem Gesichtspunkte aus, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen seien, hat FAJANS[1]) den Begriff der Solvatationswärme entwickelt, unter der er diejenige Wärmemenge versteht, welche frei wird, wenn ein Mol eines Gasions in die zugehörigen Lösungsionen übergeht. FAJANS hat diese Solvatationswärme mit Hilfe eines abgeänderten BORNschen Kreisprozesses berechnet. Auf Grund der vorstehend dargelegten Gedankengänge können wir an Stelle dieser Solvatationswärmen direkt die freien Solvatationsenergien berechnen. Wenn wir die einzelnen Energiebeträge in folgender Weise definieren:

1. Lösungsenergie = Übergang des Lösungsions in das Gasatom,
2. Ionisierungsenergie = Übergang des Gasatoms in das Gasion,
3. Solvatationsenergie = Übergang des Lösungsions in das Gasion,

so muss offenbar die Gleichung gelten:

$$\left.\begin{matrix}\text{Lösungsenergie}\\ \text{Lösungsion} \rightarrow \text{Gasatom}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{Ionisierungsenergie}\\ \text{Gasatom} \rightarrow \text{Gasion}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Solvatationsenergie}\\ \text{Lösungsion} \rightarrow \text{Gasion}\end{matrix}\right.$$

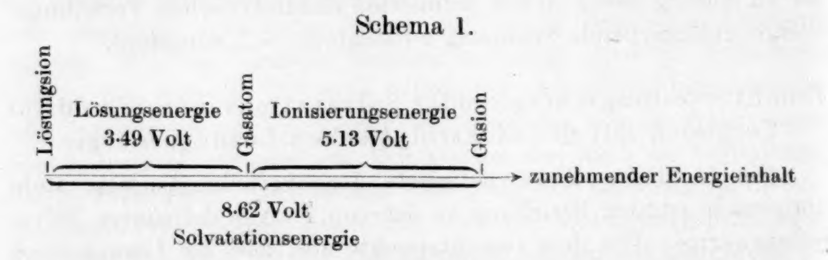
Man sieht hieraus, dass die von FAJANS definierten Solvatationsenergien gleich den von mir definierten Lösungsenergien sind, vermehrt um die Ionisierungsenergien bzw. um die Elektroaffinitäten.

Sofern es sich nur darum handelt, den Energieinhalt der Lösungsionen festzulegen, ist es also gleichgültig, ob wir von Lösungs- oder von Solvatationsenergien sprechen, d. h. ob wir den Energieinhalt der Lösungsionen auf den der Gasatome oder auf den der Gasionen beziehen, denn es handelt sich hierbei im letzten Grunde nur um die

[1]) K. FAJANS, Vrhdlg. Physikal. Ges. **21**, 549, 709, 714. 1919.

Wahl eines anderen Bezugspunkts für die auftretenden Energiedifferenzen. Die hier vorliegenden Energieverhältnisse werden in graphischer Darstellung besonders übersichtlich. Als Beispiele sind in Schema 1 die beim Natrium in seinem Verhalten gegen Wasser vorliegenden Verhältnisse dargestellt, wobei die Energiebeträge in der üblichen Weise in Volt angegeben sind

Schema 1.




Das Natriumlösungsion in Wasser hat einen um 3·49 Volt geringeren Energieinhalt als das Natriumgasatom, dessen Energieinhalt wiederum um 5·13 Volt geringer ist als der des Natriumgasions. Bei den anderen Elementen, welche in Wasser Kationen bilden, liegen die Energieverhältnisse ähnlich, nur dass die einzelnen Energiebeträge, wie Tabelle 1 zeigt, weitgehend voneinander abweichen. Der Energieinhalt der Lösungskationen ist im allgemeinen kleiner, als der der zugehörigen Gasatome. Eine Ausnahme bildet das Quecksilber, bei dem der Energieinhalt der Lösungsionen um 0·61 Volt grösser ist, als der der Quecksilbergasatome. Es muss hier jedoch darauf hingewiesen werden, dass die in Tabelle 1 angegebenen Lösungs- oder Verteilungspotentiale Lösungsion → Gasatom, wie es bei der Angabe der Normalpotentiale der Elemente der Brauch ist, auf die Normalwasserstoffelektrode als Nullpunkt bezogen sind, und dass sich darum alle in Spalte 1 angegebenen Werte bei Einführung eines anderen Bezugsnullpunkts um einen entsprechenden Betrag verschieben. Ebenso muss noch bemerkt werden, dass die Angaben in Tabelle 1 die in Volt ausgedrückten Energiedifferenzen darstellen, und dass auf das Ladungsvorzeichen der Elektrode gegen Lösung keine Rücksicht genommen ist, was besonders bei den Angaben über die Verhältnisse bei den Halogenen beachtet werden muss. Die in Tabelle 1 angegebenen Ionisierungsspannungen bzw. Elektroaffinitäten sind dem Buch von J. Franck und P. Jordan[1])

[1]) J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stösse. Julius Springer, Berlin 1926.

Tabelle 1.

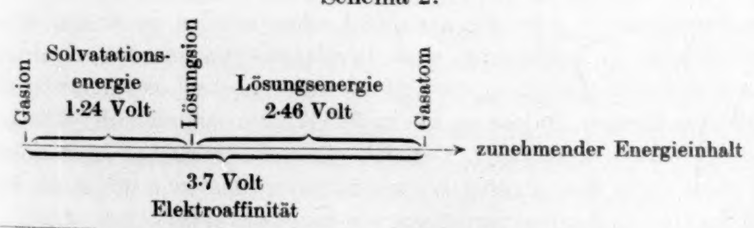
| Element | Lösungspotential (Lösungsion → Gasatom) | Ionisierungspotential bzw. Elektroaffinität (Gasatom → Gasion) | Solvatationspotential (Lösungsion → Gasion) |
|---|---|---|---|
| | Einwertige Ionen | | |
| *F* | 3·92 | — 4·0[1]) | — 0·08 |
| *Cl* | 2·46 | — 3·7 | — 1·24 |
| *Br* | 1·97 | — 3·7 | — 2·03 |
| *J* | 1·20 | — 3·4 | — 2·20 |
| *H* | 3·9 | 13·45 | 17·35 |
| *Ag* | 1·91 | 7·5 | 9·41 |
| *Tl* | 1·83 | 6·8 | 7·91 |
| *Na* | 3·49 | 5·13 | 8·62 |
| | Zweiwertige Ionen | | |
| *Hg* | — 0·61 | 14·7 | 14·09 |
| *Pb* | 1·05 | | |
| *Cd* | 0·86 | 12·9 | 13·76 |
| *Zn* | 1·32 | 13·7 | 15·02 |

entnommen. Die Ionisierungsspannungen für die zweiwertigen Ionen sind aus den angegebenen Ionisierungsspannungen $V(Me) \rightarrow (\overset{+}{Me})$ und $V(\overset{+}{Me}) \rightarrow (\overset{++}{Me})$ nach der LUTHERschen Stufenregel berechnet:

$$V(Me \rightarrow \overset{++}{Me}) = \frac{V(Me \rightarrow \overset{+}{Me}) + V(\overset{+}{Me} \rightarrow \overset{++}{Me})}{2}.$$

Als Beispiel für die Elemente, welche in Wasser Anionen bilden, sind in Schema 2 die beim Chlor vorliegenden Verhältnisse dargestellt. Beim Chlor wie bei Fluor, Brom und Jod ist der Energieinhalt des Gasatoms am grössten, der des Gasions am kleinsten, während der des Lösungsions dazwischen liegt.

Schema 2.




[1]) Die Elektroaffinität des Fluors ist entnommen der Arbeit von E. v. ANGERER und A. MÜLLER, Physikal. Ztschr. 26, 643. 1925.

Sofern man als Ziel eine Erforschung der Lösungskräfte im Auge hat, scheint es zweckmässiger, nicht die Solvatationsenergien, sondern die Lösungsenergien zu betrachten. Die Ionisierungsenergien sind vom Lösungsmittel unabhängig. Der Teil der Solvatationsenergien, der vom Lösungsmittel abhängig ist, und der also allein die spezifischen vom Lösungsmittel ausgeübten Wirkungen wiedergibt, fällt also mit den von mir definierten Lösungsenergien zusammen. Dies tritt besonders in die Erscheinung, wenn mit zunehmender Temperatur die Lösungskräfte abnehmen und schliesslich mit Annäherung des Flüssigkeitszustandes an den Gaszustand die Lösungsenergie allmählich gegen Null konvergiert, so dass auf beiden Seiten der obigen Gleichung nur noch die Ionisierungsenergie übrigbleibt.

Etwas anderes ist es dagegen, wenn man nicht nur den Energieinhalt der Lösungsionen festlegen, sondern zugleich das Wesen ihres Ladungszustands bestimmen will, über den die thermodynamischen Betrachtungen nichts auszusagen vermögen. Von diesem Gesichtspunkt aus könnte es daher zweckmässig sein, den Energieinhalt der Lösungsionen auf den der Gasionen zu beziehen, und es fragt sich nun, ob es möglich ist, einen Nachweis zu erbringen, dass der Ladungszustand der Lösungsionen, wie es wohl der allgemeinen Ansicht entspricht, mit dem der Gasionen identisch ist, oder mit anderen Worten, ob die elektrolytischen Lösungsionen wirklich solvatisierte Gasionen sind.

### Sind die Lösungsionen solvatisierte Gasionen?

Die Annahme, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen seien, ist aus dem Grunde so einleuchtend, weil sie ohne weiteres eine Erklärung für das Auftreten der elektrolytischen Potentialdifferenzen gibt, die alsdann eine direkte Folge der Verteilung der Gasionen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase wären. Die andere thermodynamisch ebensomögliche — oder wie wir sofort sehen werden, sogar viel wahrscheinlichere — Auffassung, dass die elektrolytischen Potentialdifferenzen dadurch entstehen, dass das elektrolytische Lösungsmittel den neutralen Atomen, indem es sie in den Wirkungsbereich des flüssigen Lösungsmittels hineinzieht, zugleich einen Ladungscharakter erteilt, hat eben darin ihre grossen Schwierigkeiten, dass wir uns noch kein Bild darüber zu machen vermögen, wie durch die Wirkung der Lösungskräfte ein solcher Ladungscharakter zustande kommt. Dies ist aber im Grunde nichts anderes als das Eingeständnis, dass wir das Wesen

und die Ursache der elektrolytischen Dissoziation bis heute noch nicht erkannt haben. Diese Schwierigkeit wird übrigens auch bei der scheinbar so klaren ersten Auffassung über das Entstehen der elektrolytischen Potentialdifferenzen nicht aus der Welt geschafft, sondern nimmt nur eine andere, sozusagen versteckte Form an, denn es fragt sich jetzt, warum die elektrolytischen Lösungsmittel ein so ungeheuer grosses und spezifisch so ausserordentlich verschiedenes Lösungsvermögen für die einzelnen Gasionen haben, und auf diese Frage können wir bis heute ebensowenig eine Antwort geben.

Wir wollen nun untersuchen, ob sich auf experimentellem Wege entscheiden lässt, ob die elektrolytischen Potentialdifferenzen durch den Übergang Gasion-Lösungsion oder Gasatom-Lösungsion entstehen. Eine solche Entscheidung kann auf folgendem Wege gefunden werden. Wir führen ein Mol eines Gasatoms auf isothermem und reversiblem Wege einmal direkt in die zugehörigen Lösungsionen über, während wir das andere Mal die Gasatome erst in die zugehörigen Gasionen umwandeln und dann diese in die zugehörigen Lösungsionen übergehen lassen. Wenn wir die Wärmetönungen dieser beiden Vorgänge in der Gasphase calorimetrisch verfolgen, müssten wir finden, dass die Wärmetönung im zweiten Fall um die zur Umwandlung der Gasatome in die zugehörigen Gasionen benötigte Ionisierungsenergie grösser wäre als im ersten. Bei einem Danielelement, in dem wir die Zink- und die Kupferelektrode in getrennten Calorimetern beobachten, müsste an der Zinkelektrode ein zusätzlicher Wärmeverbrauch im Betrag der Ionisierungsenergie der Zink-Gasatome und an der Kupferelektrode eine zusätzliche Wärmeabgabe im Betrag der Ionisierungsenergie der Kupfer-Gasatome stattfinden. Wir wissen nun, dass bei den galvanischen Elementen Wärmetönungen in diesem Ausmass in keinem Fall auftreten.

Es fragt sich nun, ob wir aus diesem experimentell völlig eindeutigen Befund den Schluss ziehen können, dass die Lösungsionen keine solvatisierten Gasionen sind. Mir scheint dies der Fall zu sein, sofern wir nicht die Annahme machen, dass das Nichtauftreten der an den Elektroden zu erwartenden Umwandlungsenergien Gasatom-Gasion dadurch zu erklären wäre, dass beim Eintritt der Gasionen in die Lösung, d. h. bei ihrer Solvatation, der bei der Umwandlung der Gasatome in die Gasionen aufgenommene Energiebetrag wieder abgegeben würde. Dies dürfte natürlich nicht in der Weise erfolgen, dass die Gasionen in der Flüssigkeit zunächst wieder in die Gasatome

zurückverwandelt werden, da sie alsdann keine solvatisierten Gasionen wären, sondern bei dem Solvatisierungsvorgang müssten von dem Lösungsmittel Wärmemengen entwickelt werden, welche den jeweiligen Ionisierungsenergien der Gasatome genau äquivalent wären. Ich will hier nicht erörtern, ob eine solche Annahme plausibel oder durchführbar ist, sondern will nur feststellen, dass bis heute nicht nur kein Beweis erbracht ist, dass die Lösungsionen wirklich solvatisierte Gasionen sind, sondern dass der Durchführung dieser Auffassung die dargelegten grossen Schwierigkeiten entgegenstehen. Eine Klärung der Frage nach dem Wesen des Ladungszustands der elektrolytischen Lösungsionen kann nur erbracht werden, wenn wir näher kennen lernen, an welchen Punkten die Lösungskräfte angreifen und wie wir uns die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den in Lösungsionen umzuwandelnden Atomen zu denken haben. Auf diese Fragen werde ich in der nächsten Arbeit eingehen.

Im Anschluss an Tabelle 1 sei noch die Frage erörtert, ob eine Theorie möglich ist, welche die elektrolytische Dissoziation als eine Verteilung geladener Ionen zwischen zwei Medien verschiedener Dielektrizitätskonstanten, also z. B. zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase, nach elektrostatischen Gesichtspunkten regelt. Derartige Theorien sind u. a. abgeleitet worden von E. Baur[1]), R. Malmström[2]), F. Krüger[3]) und J. J. van Laar[4]). Alle diese Theorien führen ziemlich übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass sich die Ionen zwischen zwei Lösungsmitteln proportional den dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten verteilen müssen. Diese Beziehung müssten wir z. B. auch auf die Verteilung der Ionen zwischen der Gasphase und Wasser anwenden können, und kämen dann zu dem Ergebnis, dass die Konzentration der Ionen in Wasser rund $10^6$ mal grösser als in der Gasphase sein müsste. Ein Blick auf die Tabelle 1, in der in der vierten Spalte die Verteilungspotentiale Lösungsion-Gasion wiedergegeben sind, aus denen sich die zugehörigen Verteilungszahlen leicht berechnen lassen, zeigt, dass die zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase wirklich auftretenden Verteilungszahlen für die meisten Ionen in ungeheurem Ausmasse grösser sind als es diese Theorien verlangen. Für das Natriumion ist die Verteilungszahl Wasser/Gasphase $> 10^{150}$ und für das Wasser-

---

[1]) E. Baur, Z. Elektrochem. 11, 936. 1905. [2]) R. Malmström, Z. Elektrochem. 11, 796. 1905. [3]) F. Krüger, Z. Elektrochem. 17, 464. 1911. [4]) J. J. van Laar, Lehrb. d. theoret. Chem. S. 176, Leipzig 1907.

stoffion sogar $> 10^{300}$. Nach diesen Theorien müssten ferner die Ionenverteilungszahlen für alle gleichwertigen Ionen wesentlich einander gleich sein und nur insofern Verschiedenheiten aufweisen, als die Grösse der Ionen Korrektionen bedingt. Ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt aber, dass die Ionenverteilungszahlen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase auch bei gleichwertigen Ionen ganz ungeheure Verschiedenheiten aufweisen, so dass diese Theorien mit den tatsächlichen Verhältnissen unvereinbar sind.

Wir kommen also auch hier zu dem in den früheren Arbeiten auf Grund anderer Überlegungen gezogenen Schluss, dass eine Theorie der elektrolytischen Dissoziation nur möglich ist auf Grund der Einführung der Lösungskräfte als spezifischen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem. Was nun diese spezifischen Wechselwirkungen anbetrifft, so können wir annehmen, dass es möglich sein wird, auch sie auf atomtheoretischer Grundlage als elektrische Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Kernen der einander beeinflussenden Atome und Verbindungen zu deuten. Da aber eine solche Deutung zur Zeit noch nicht gelungen ist, nennen wir diese spezifischen Lösungskräfte kurzweg chemische Kräfte als Ausdruck dafür, dass sie nicht in einfacher elektrostatischer Weise als COULOMBsche Wechselwirkungen geladener und wesentlich undeformierbarer Teilchen deutbar sind.

Wir wollen dann noch die Frage erörtern, ob der Bindungszustand, in dem die Atome in einer gegebenen Verbindung vorliegen, ausschlaggebend dafür ist, ob diese Verbindung in einem gegebenen Lösungsmittel in Ionen dissoziiert oder nicht. Auf diese Frage gibt die auch in dieser Arbeit schon mehrfach angewandte Gleichung (4) Auskunft:

$$c'(\overset{+}{B}) \cdot c'(\overset{-}{S}) = P_B \cdot P_S \cdot c(B) \cdot c(S). \qquad (4)$$

In dieser Gleichung sind die elektrolytischen Verteilungszahlen $P_B$ und $P_S$ vom Lösungsmittel abhängige Konstante der Atomarten $B$ und $S$, welche von der Art ihrer Bindung in der gegebenen Verbindung $(BS)$ völlig unabhängig sind. Das Ionenprodukt in der Flüssigkeitsphase kann also von der Bindungsart der Atome in den Verbindungen nur insofern abhängen, als das Dissoziationsprodukt in der Gasphase als Funktion der Bindungsart darstellbar ist. Eine Theorie, welche die Grösse der chemischen Affinitäten in Abhängigkeit von der Bindungsart darzustellen erlaubt, haben wir bis heute noch nicht ent-

wickeln können. Infolgedessen ist es bisher auch nicht möglich, zu sagen, dass die Bindungsart, welche die Atome zu einer gegebenen Verbindung verknüpft, die elektrolytische Dissoziation dieser Verbindung in einem gegebenen Lösungsmittel entscheidend beeinflusst. Im übrigen sei in diesem Zusammenhange auf die Vorträge und Diskussionen auf der letzten Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft verwiesen, in denen von den verschiedensten Seiten und Gesichtspunkten darauf hingewiesen wurde, wie schwierig oder unmöglich es ist, die uns bekannten Verbindungen als Ionen- oder Atomverbindungen zu klassifizieren[1]).

## Zusammenfassung.

1. Es wurden definiert und für eine Reihe von Elementen berechnet:

I. die elektrolytische Lösungsenergie, entsprechend dem Übergang Gasatom → Lösungsion,

II. die Solvatationsenergie entsprechend dem Übergang Gasion → Lösungsion.

2. Es wurde gezeigt, dass die Solvatationsenergie um die vom Lösungsmittel unabhängige Ionisierungsenergie bzw. Elektroaffinität grösser ist als die Lösungsenergie, und dass die Lösungsenergie die gesamten zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfindenden spezifischen Wechselwirkungen umfasst.

3. Die Auffassung, dass die Lösungsionen solvatisierte Gasionen sind, ist eine Annahme, für die bisher noch kein Beweis erbracht worden ist. Es konnte gezeigt werden, dass der Durchführung einer solchen Annahme grosse Bedenken entgegenstehen.

4. Es konnte gezeigt werden, dass die Verteilungszahlen der Ionen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase ganz andere Grössenordnungen aufweisen als die auf der Dielektrizitätskonstanten der Medien fussenden Theorien verlangen, und dass auch gleichwertige Ionen ganz ungeheuer verschiedene Verteilungszahlen besitzen. Hiermit ist — im Einklang mit den Ergebnissen meiner früheren Arbeiten — bewiesen, dass die bisher aufgestellten Theorien, welche die elektrolytische Dissoziation als eine nach elektrostatischen Gesetzen erfolgende

[1]) XXXIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft (Z. Elektrochem. **34**, Nr. 9, 421 bis 676. 1928).

Verteilung geladener Ionen zwischen zwei Medien verschiedener Dielektrizitätskonstanten darzustellen versuchen, die Erfahrungstatsachen nicht wiederzugeben vermögen.

5. Es konnte gezeigt werden, dass der Bindungszustand der Atome in einer gegebenen Verbindung nur insofern von Einfluss auf die elektrolytische Dissoziation dieser Verbindung sein kann, als sich das Dissoziationsprodukt dieser Verbindung in der Gasphase als eine Folge der Art der chemischen Bindung darstellen lässt.

Greifswald, Chem. Institut, Abt. für Physikal. Chemie.
14. November 1928.

# Berichtigung zu meiner Arbeit „Optische Messung kleiner Dissoziationsgrade von Metallsalzdämpfen“[1].

Von

**I. Wyneken.**

(Eingegangen am 22. 11. 28.)

Beim Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung war eine falsche Reaktionswärme benutzt worden, nach deren Berichtigung die gute Übereinstimmung nicht mehr besteht. Die Diskrepanz wird dadurch aufgeklärt, dass Spuren von Mercurochlorid anwesend waren.

Beim Vergleich der beobachteten mit den theoretisch zu erwartenden Werten ist ein Fehler in der Rechnung unterlaufen, auf den Herr Prof. BRAUNE-Hannover freundlicherweise aufmerksam machte. Es war dort das heterogene Gleichgewicht

$$[HgCl_2]_f \rightleftarrows \{Hg\}_g + \{Cl_2\}_g$$

berechnet worden, dabei aber eine falsche Reaktionswärme eingesetzt worden. Der richtige Wert der Wärmetönung ist für diesen Prozess 67600 kcal. Damit wird nach Formel (8a) $\log K_p = -15{\cdot}9$; $\log \alpha = -7{\cdot}2$; $\alpha$ selbst von der Grössenordnung $10^{-7}$ statt wie beobachtet $10^{-4}$. Der Partialdruck des $Hg$ würde sich aus dem Zahlwert von $K_p$ zu etwa $10^{-8}$ Atm. $\approx 10^{-5}$ mm ergeben, während beobachtet wurde, dass in dem untersuchten System die Absorption der $Hg$-Linie 2536 bei 200° C ebenso stark war, wie in dem über flüssigem Quecksilber bei 34° C gesättigtem Dampf ($p = 0{\cdot}0041$ mm). Diese Quecksilberkonzentration entspricht bei 200° C einem Druck von 0·0063 mm. Diese Diskrepanz von drei Zehnerpotenzen überschreitet weit den von der Näherungsformel gelassenen Spielraum, sie überschreitet aber auch weit die Fehlergrenzen der Methode.

Die Aufklärung des Widerspruchs gelang Herrn Privatdozent Dr. WAGNER-Jena, der mir dankenswerterweise die folgenden Rechnungen zur Verfügung stellte. Ist nämlich eine Spur festes Mercurochlorid oder einer $Cl_2$ verbrauchenden Substanz (z. B. etwas Öl von der Pumpe) vorhanden, so ist der Partialdruck des $Hg$ allein durch das Dreiphasengleichgewicht

$$[Hg_2Cl_2]_f \rightleftarrows [HgCl_2]_f + \{Hg\}_g$$

[1]) Z. physikal. Chem. **136**, 146. 1928.

bestimmt. Dass in dem benutzten käuflichen „reinsten“ Mercurichlorid eine geringe Menge Mercurochlorid enthalten war, ist natürlich durchaus möglich.

Die Berechnung dieses Gleichgewichts ist auf verschiedenen Wegen möglich:

1. Aus wesentlich thermischen Daten auf Grund von Reaktionswärmen, spezifischen Wärmen und des Verdampfungsgleichgewichts des $Hg$ unter Benutzung des Nernstschen Theorems.

2. Aus Messungen über das Gleichgewicht zwischen flüssigem Quecksilber, $Hg_2^{++}$ und $Hg^{++}$ in wässeriger Lösung, den Löslichkeitsprodukten von $Hg_2Cl_2$ und $HgCl_2$, sowie den Dampfdrucken des flüssigen Quecksilbers, zunächst für 25° C mit darauffolgender Umrechnung auf 200° C.

3. Aus dem Dampfdruck von festem Mercurichlorid und dem Zersetzungsdruck von Mercurochlorid, dessen Dampf im wesentlichen aus Mercurichlorid und Quecksilber besteht.

Diese Rechnung dürfte die genauesten Resultate geben und sei nachfolgend wiedergegeben. Bei 200° C gelten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mercuri- und Mercurochlorid als Bodenkörper die Gleichgewichtsbedingungen

$$p_{Hg} \, p_{HgCl_2} = 0{\cdot}36\,^{1)}; \quad p_{HgCl_2} = 23{\cdot}8 \text{ mm}\,^{2)},$$

daraus berechnet sich

$$\underline{p_{Hg} = 0{\cdot}015 \text{ mm.}}$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen von Methode und Rechnung mit dem beobachteten $Hg$-Partialdruck überein.

Dass es sich hier nicht um eine vage Vermutung handelt, folgt auch aus dem Anstieg des Quecksilberpartialdrucks mit der Temperatur, welche eine Kontrolle liefert. Aus ihm folgt nämlich vermöge der van 't Hoffschen Gleichung

$$Q = -RT^2 \frac{\partial \ln p}{\partial T}$$

die Reaktionswärme für die Reaktion

$$[Hg_2Cl_2]_f \rightleftarrows [HgCl_2]_f + \{Hg\}_g$$

---

[1]) Für reines Mercurochlorid ($p_{Hg} = p_{HgCl_2}$) wird aus Messungen verschiedener Beobachter (K. Stelzner und G. Niederschulte, Vrhdlg. Physikal. Ges. 7, 159. 1905. A. Smith und R. P. Calvert, J. Amer. Chem. Soc. 38, 801. 1906. Vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen. 5. Aufl. S. 1344) für 200° interpoliert: $p_{Hg} + p_{HgCl_2} = 1{\cdot}2$, also $p_{Hg} \cdot p_{HgCl_2} = 0{\cdot}36$.

[2]) K. Stelzner und G. Niederschulte, loc. cit.

zu etwa — 25000 cal. Andererseits folgt aus den Bildungswärmen von $HgCl = \frac{1}{2} Hg_2Cl_2$ (31300 bis 32600 cal) und von $HgCl_2$ (53200 bis 54500 cal), sowie der Verdampfungswärme des Quecksilbers (14450 cal) eine Wärmetönung von — 23900 bis — 25200 cal für Zimmertemperatur[1]). Die für höhere Temperaturen eintretende Änderung ist unerheblich. Unter Zugrundelegung des ursprünglich angenommenen Gleichgewichts müsste $-R T^2 \frac{\partial \ln p}{\partial T}$ auf Grund thermochemischer Daten zu — 33800 cal gefunden werden.

Die Brauchbarkeit der optischen Methode zur Bestimmung der Dissoziation von Metallsalzdämpfen wird natürlich durch diese Ausführungen nicht gemindert. Es ergibt sich aber aus ihnen, dass man zur Bestimmung des Gleichgewichts

$$HgCl_2 \rightleftarrows Hg + Cl_2$$

zweckmässigerweise mit einem gemessenen Überschuss von zugesetztem $Cl_2$ arbeitet, wobei man dann allerdings zum Nachweis freien $Hg$-Dampfes erheblich höhere Temperaturen anwenden muss, und wegen der störenden Absorption von $HgCl_2$, sowie wegen der sonst auftretenden grossen Drucke mit ungesättigtem $HgCl_2$-Dampf bekannter Konzentration arbeiten müsste.

[1]) Zahlen aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen. 5. Aufl.

Berlin-Charlottenburg, November 1928.

# Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XVII.

## Über die verschiedenen Modifikationen der aktivierten Kohle.

Von

**Michael Dubinin.**

(Eingegangen am 30. 11. 28.)

Das verschiedene Adsorptionsverhalten der aktivierten Kohle wird durch Entstehung von verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs bei der Aktivierung erklärt.

Der Prozess der Bereitung der reinen aktiven Kohle aus Zucker zerfällt in zwei Stadien. Das erste besteht in Verkohlung bei niedriger Temperatur des aschenfreien, mehrfach umkristallisierten bzw. mit Alkohol gefällten Zuckers. Das Produkt dieser Operation stellt keinen reinen Kohlenstoff dar, sondern enthält zweifellos verschiedene organische Verbindungen, deren Zerfall beim nachherigen Glühen im Vakuum bei 1000° bis 1100° durch Gewichtsabnahme erkennbar wird. Das zweite Stadium — die eigentliche Aktivierung der Kohle — besteht bekanntlich in einer langsamen Oxydation der Kohle bei höherer Temperatur unter Mitwirkung von Gasen (Sauerstoff, bzw. Kohlensäure).

Wenn angenommen werden darf, dass die Bildung von freiem Kohlenstoff während der Aktivierung durch unvollständiges Verbrennen der organischen Stoffe, welche in der primären Zuckerkohle vorhanden sind, sich bildet, so folgt daraus, dass die Temperatur der Aktivierung einen Einfluss auf die Modifikation des entstehenden Kohlenstoffs ausüben kann. In einer Serie von Arbeiten haben K. Hofmann und U. Hofmann gezeigt, dass durch thermische Zersetzung von organischen Stoffen (z. B. Dämpfen von Benzol bzw. Benzin, von Kohlenoxyd usw.) bereits von 400° ab, allerdings in Gegenwart von Katalysatoren, kristallinische Modifikationen von Kohlenstoff entstehen können[1]), indem bei höheren Temperaturen Modifikationen von gröberer kristallinischer Struktur sich bilden. Die Verfasser haben die kristallinische Struktur der von ihnen erhaltenen Kohlenstoffmodifikationen röntgenographisch bestätigt, und ein be-

[1]) K. Hofmann und U. Hofmann, Berl. Ber. **59**, 2434. 1926. U. Hofmann, Berl. Ber. **61**, 1183, 2193. 1928.

deutendes Adsorptionsvermögen bei der feinkristallinischen Modifikation beobachtet. Es lässt sich daher durch die Untersuchung der Adsorptionseigenschaften der Kohle in ihrer Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur ein Urteil über den Zustand der Kohlenoberfläche gewinnen.

### A. Versuche mit Zuckerkohle.

Wir haben als Ausgangsmaterial ein Präparat von Saccharose angewendet, welches zweimal mit Alkohol gefällt worden war. Die Verkohlung geschah in einem Gefäss aus Quarzglas. Die gebildete Kohle wurde fein zerrieben und bei verschiedenen Temperaturen bei Luftzutritt aktiviert. Dabei befand sie sich in einer Quarzglasröhre, welche langsam in einem elektrischen Ofen gedreht wurde. Eine einfache Einrichtung verhinderte die Kohle, sich in den weniger erwärmten Teilen der Röhre zu sammeln. Der Luftstrom konnte reguliert werden. Die Aktivierung dauerte 24 bis 36 Stunden, und dabei wurde eine Gewichtsabnahme der Kohle bis 50% beobachtet. Der Aschegehalt der erhaltenen Kohle betrug weniger als 0·005%.

Um die Adsorptionseigenschaften der Kohle zu charakterisieren, haben wir die Orientierung der Adsorptionsreihen für anorganische Säuren, nämlich $HCl$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, sowie auch für organische Säuren, nämlich Propion-, Valerian- und Heptylsäure untersucht. Wir haben auch die Adsorption von Jod als Beispiel eines Nichtelektrolyten bestimmt. Sämtliche Versuche sind in wässeriger Lösung ausgeführt worden. Für jeden Versuch mit anorganischen Säuren haben wir 1 g Kohle und 25 cm$^3$ $^1/_{40}$ norm. Lösung gebraucht; bei Versuchen mit organischen Säuren je 0·1 g Kohle und $^1/_{100}$ norm. Säurelösung. Die Jodlösung wurde nach Hönig bereitet und enthielt 12·7 g Jod bzw. 25 g $KJ$ im Liter; 25 cm$^3$ dieser 0·1 norm. Jodlösung wurden mit 0·1 g Kohle geschüttelt[1]). Jeder Versuch dauerte 1 Stunde, nachher wurde die Flüssigkeit zentrifugiert und die Analyse titrimetrisch ausgeführt. Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse von Versuchen mit zwei verschiedenen Kohlensorten, welche bei 550° (Kohle Nr. 1) bzw. bei 800° (Kohle Nr. 2) aktiviert waren. Es bedeuten: $C_0$ die Anfangskonzentration der Lösung, $C$ die Konzentration nach dem Versuch, $C_n = C_0 - C$ die adsorbierte Menge des untersuchten Stoffs.

Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen deutlich, dass die Adsorptionseigenschaften der beiden Kohlensorten verschieden sind. In der Tat

[1]) Hönig, Kolloidchem. Beih. **22**, 385. 1926.

Tabelle 1.

| Kohle | | $C_0$ | $C$ | $C_n$ | Prozent |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $HCl$ $^1/_{40}$ norm. | 31·80 | 24·20 | 7·60 | 23·9 |
| 1 | $H_2SO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·70 | 22·32 | 8·38 | 27·3 |
| 1 | $H_3PO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·40 | 20·10 | 10·30 | 33·9 |
| 1 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm | 12·10 | 8·07 | 4·03 | 33·3 |
| 1 | Valeriansäure $^1/_{100}$ norm. | 12·65 | 4·64 | 8·01 | 63·4 |
| 1 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·28 | 1·72 | 10·56 | 87·5 |
| 1 | $J_2$ $^1/_{10}$ norm. | 120·0 | 31·4 | 88·6 | 73·9 |
| 2 | $HCl$ $^1/_{40}$ norm. | 31·80 | 23·30 | 8·50 | 26·7 |
| 2 | $H_2SO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·70 | 28·70 | 2·00 | 6·52 |
| 2 | $H_3PO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·80 | 28·90 | 1·90 | 3·9 |
| 2 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·20 | 10·53 | 1·67 | 13·7 |
| 2 | Valeriansäure $^1/_{100}$ norm. | 12·80 | 11·23 | 1·57 | 12·3 |
| 2 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·32 | 11·50 | 0·82 | 6·7 |
| 2 | $J_2$ $^1/_{10}$ norm. | 120·0 | 93·2 | 26·8 | 22·3 |

wird für die Kohle, welche bei 550° aktiviert wurde, eine konvalente Reihe[1]) der anorganischen Säuren und eine Reihe der organischen Säuren entsprechend der TRAUBEschen Regel beobachtet. Dagegen für die bei 800° aktivierte Kohle haben wir umgekehrt orientierte Reihen erhalten. Man ist berechtigt, diesen Unterschied auf spezifische Eigenschaften der Kohlenoberfläche bedingt durch verschiedene Aktivierungsverfahren zurückzuführen. Als erste Arbeitshypothese wollen wir annehmen, dass die Kohle Nr. 1 eine amorphe, dagegen die Kohle Nr. 2 eine feinkristallinische Struktur besitze. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit erlangt diese Annahme durch röntgenographische Untersuchungen von RUFF und MAUNTER[2]). Diese Verfasser schliessen auf Grund ihrer nach der Methode von DEBYE und SCHERRER ausgeführten Beobachtungen auf eine amorphe Struktur der Holzkohle (Supra-Norit), welche eben dieselben Adsorptionsreihen ergibt, wie unsere Kohle Nr. 1. Andererseits wird durch die Röntgenogramme von HOFMANN für die bei 800° aktivierte Zuckerkohle eine kristallinische Struktur bewiesen[3]).

Die beiden Modifikationen des Kohlenstoffs sind gegen höhere Temperaturen sehr stabil. Das Glühen der Kohle Nr. 1 bei 1100° im Vakuum während 2 Stunden (Kohle Nr. 3), hat nur geringe Aktivitätsabnahme zur Folge, ändert aber nicht die Orientierung der Adsorp-

---

[1]) SCHILOW, Z. physikal. Chem. **100**, 427. [2]) RUFF und MAUNTER, Kolloidchem. Beih. **26**, 321. [3]) K. HOFMANN und U. HOFMANN, Berl. Ber. **59**, 2434. 1926.

tionsreihe der anorganischen Säuren (siehe Tabelle 2). Ebenso führt eine weitere Aktivierung der Kohle Nr. 1 bei 900° bis 1000° und Luftzutritt (Kohle Nr. 4) nur zur Erhöhung der Aktivität, ohne die Orientierung der Reihe zu beeinflussen. Dasselbe wird auch bei weiterer Aktivierung der Kohle Nr. 2 bei 550° beobachtet (Kohle Nr. 5, siehe Tabelle 2). Diese Beständigkeit der Adsorptionseigenschaften der Kohle Nr. 1 bzw. Nr. 2 gegen Erhitzung macht es unmöglich, diese Eigenschaften auf eine Bildung von irgendwelchen Verbindungen zurückzuführen[1]).

Tabelle 2.

| Kohle | | $C_0$ | $C$ | $C_n$ | Prozent |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | $HCl$ $^1/_{40}$ norm. | 31·35 | 22·10 | 9·25 | 29·5 |
| 3 | $H_3PO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 29·70 | 16·60 | 13·10 | 44·1 |
| 3 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·10 | 8·20 | 3·90 | 32·2 |
| 3 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·28 | 5·69 | 6·60 | 53·8 |
| 3 | $J_2$ $^1/_{10}$ norm. | 120·0 | 56·2 | 63·8 | 53·2 |
| 4 | $HCl$ $^1/_{40}$ norm. | 31·65 | 17·00 | 14·65 | 46·2 |
| 4 | $H_3PO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 29·70 | 9·10 | 20·60 | 69·5 |
| 4 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·25 | 6·82 | 5·43 | 44·3 |
| 4 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·42 | 1·45 | 10·97 | 88·3 |
| 4 | $J_2$ $^1/_{10}$ norm. | 120·5 | 78·8 | 41·7 | 34·6 |
| 5 | $HCl$ $^1/_{40}$ norm. | 31·80 | 21·52 | 10·28 | 34·2 |
| 5 | $H_3PO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·80 | 29·42 | 1·38 | 4·48 |
| 5 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·20 | 10·10 | 2·10 | 17·2 |
| 5 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·32 | 11·29 | 1·03 | 8·4 |

Eine Änderung der Orientierung von Adsorptionsreihen der Säuren für Kohle verschiedener Herkunft haben wir[2]) früher an anorganischen Säuren, und Herr NEKRASSOW[3]) an homologen organischen Säuren beobachtet, wobei die Holzkohle Adsorptionsreihen wie unsere Kohle Nr. 1 und die bei 950° aktivierte Zuckerkohle wie unsere Kohle Nr. 2 geliefert haben.

Analoge Ergebnisse haben wir auch bei Aktivierung der Zuckerkohle mit $HNO_3$ erhalten. Die Zuckerkohle wurde, wie von uns früher beschrieben[4]), mit $HNO_3$ bearbeitet, ausgewaschen, getrocknet und in zwei Portionen geteilt. Eine davon hat man bei 650° bis 700° im Vakuum (Kohle Nr. 6), die zweite (Kohle Nr. 7) bei 850° bis 900° geglüht. Die entsprechenden Adsorptionsversuche sind in der Tabelle 3 angegeben.

[1]) B. NEKRASSOW, Z. physikal. Chem. **136**, 31. 1928. [2]) M. DUBININ, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **60**, 859. 1928. [3]) B. NEKRASSOW, loc. cit., S. 23. [4]) M. DUBININ, loc. cit., S. 864.

Tabelle 3.

| Kohle | | $C_o$ | $C$ | $C_n$ | Prozent |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | $HCl$ $^1/_{40}$ norm. | 31·25 | 13·62 | 17·63 | 56·4 |
| 6 | $H_2SO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 31·00 | 11·12 | 19·88 | 64·3 |
| 6 | $H_3PO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·40 | 6·80 | 23·60 | 77·7 |
| 6 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·10 | 7·31 | 4·80 | 39·5 |
| 6 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm | 12·28 | 6·02 | 6·26 | 51·0 |
| 6 | $J_2$ 0·1 norm | 125·0 | 44·30 | 80·70 | 64·5 |
| 7 | $HCl$ $^1/_{40}$ norm. | 31·70 | 13·10 | 18·60 | 58·7 |
| 7 | $H_2SO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·80 | 18·58 | 12·22 | 39·8 |
| 7 | $H_3PO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·80 | 23·20 | 7·60 | 24·7 |
| 7 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm | 12·20 | 7·24 | 4·96 | 40·6 |
| 7 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·32 | 9·37 | 2·95 | 23·9 |
| 7 | $J_2$ $^1/_{10}$ norm. | 125·0 | 46·60 | 78·40 | 62·6 |

Im Jahre 1925 bis 1926 hat OGAWA zwei Mitteilungen publiziert[1]) über die Adsorptionseigenschaften von verschiedenen Kohlensorten, welche durch Verkohlung von Zucker, Paraffin, Gelatine bzw. Naphthalin und nachherige Aktivierung bei mässiger Temperatur erhalten waren. Nach Versuchen von OGAWA haben alle diejenigen Kohlensorten, welche bei mässigen Temperaturen aktiviert werden, die Eigenschaft, Alkali aus wässerigen Lösungen zu adsorbieren, dagegen nicht diejenigen Kohlensorten, welche bis zu starker Rotglut erhitzt werden. H. OGAWA hat es versucht, diesen Unterschied durch verschiedene Struktur der Kohle zu erklären, obgleich seine röntgenographischen Versuche nach DEBYE und SCHERRER überhaupt keine kristallinische Beschaffenheit der Kohle erwiesen haben. Unsere Ergebnisse widersprechen auch den theoretischen Betrachtungen von OGAWA. Obgleich alle unsere Kohlen, welche bei mässiger Temperatur bereitet wurden, Alkali zu adsorbieren fähig sind, hängt diese Adsorption zweifellos von der Kohlensäure ab, welche bei der Aktivierung gebildet und durch Kohle festgehalten wird[2]). Beim Glühen der Kohle im Vakuum bei 1100° während 30 Minuten tritt die Reaktion $CO_2 + C = 2\,CO$ ein und die gebildete Kohle ist daher nicht mehr fähig, Alkali zu adsorbieren. Es genügt aber die Wiederholung der Aktivierung bei mässiger Temperatur, oder einfach die Erwärmung der Kohle in Luft, um ihre Eigenschaft Alkali zu adsorbieren, wieder hervorzurufen. Unsere Versuche mit der Kohle Nr. 1 und Nr. 3 wider-

[1]) OGAWA, Biochem. Ztschr. **161**, 275. 1925. **172**, 249. 1926. [2]) SCHILOW und TSCHMUTOW, Z. physikal. Chem. **133**, 188. 1928.

sprechen der Möglichkeit einer Änderung der Struktur der Kohle bei nachträglichem Glühen bis 1100°. Man muss dazu noch beachten, dass Ogawa seine Kohle nach der Bearbeitung mit *HCl* nicht geglüht hatte. Auch dieser Umstand kann eine Adsorption von Alkali verursachen[1]). Die Tabelle 4 enthält die Ergebnisse unserer Versuche über die Adsorption von Alkali an den Kohlen Nr. 1, Nr. 3 (d. h. der Kohle im Vakuum bis 1100° geglüht), bzw. Nr. 8 (erhalten aus der Kohle Nr. 3 durch eine kurze Aktivierung an der Luft bei 650°). In allen Versuchen hat man 1 g Kohle mit 25 cm³ $^1/_{40}$ norm. *NaOH*-Lösung während 1 Stunde geschüttelt.

Tabelle 4.

| Kohle | | $C_0$ | $C$ | $C_a$ | Prozent |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | *NaOH* $^1/_{40}$ norm. . . . . . . . . | 30·60 | 23·20 | 7·40 | 24·15 |
| 3 | *NaOH* $^1/_{40}$ „ . . . . . . . . | 30·60 | 30·50 | 0·10 | — |
| 8 | *NaOH* $^1/_{40}$ „ . . . . . . . . | 30·60 | 27·45 | 3·15 | 10·3 |
| 2 | *NaOH* $^1/_{40}$ „ . . . . . . . . | 30·60 | 30·55 | 0·05 | — |

## B. Versuche mit Holzkohle.

Die rohe Holzkohle enthält ziemlich viele Aschenbestandteile und kann daher nicht für chemisch indifferent gelten. Durch Bearbeitung mit *HCl*, sorgfältiges Waschen mit Wasser und nachheriges Glühen kann die Kohle von den Aschebestandteilen, welche chemisch mit Säuren reagieren können, befreit werden. Derart bearbeitete Holzkohle ist stark aktiv (Kohle Nr. 9). Die Orientierung der betreffenden Adsorptionsreihen ist derjenigen analog, welche der Kohle Nr. 1 entspricht. Daraus kann man nach unseren Anschauungen auf eine hauptsächlich amorphe Struktur der Kohle Nr. 9 schliessen. Wie im Falle der Zuckerkohle hat eine Aktivierung der Kohle Nr. 9 an der Luft bei 900° bis 1000° nur eine Aktivitätszunahme zur Folge, ohne dass dabei die Orientierung der Reihen geändert wird (Kohle Nr. 10).

Ruff und Maunter haben die Existenz eines dünnen Graphithäutchens an der Oberfläche der rohen Holzkohle röntgenographisch bewiesen[2]). Diese Beobachtung erklärt die Tatsache, dass die Holzkohle beim Erhitzen bis 1100° bis 1200° unter Luftabschluss die Fähigkeit verliert, aktiviert zu werden, weil die Graphitkristalle in der oberflächlichen Schicht als Keime wirken und dadurch eine tiefer fort-

[1]) M. Dubinin, loc. cit., S. 863. [2]) Ruff und Maunter, loc. cit., S. 318.

schreitende Kristallisation begünstigen. Im Gegensatz dazu zeigt eine vorher aktivierte Holzkohle, von deren Oberfläche die Graphitschicht durch Oxydation während des Aktivierungsprozesses entfernt wurden, eine sehr grosse Beständigkeit gegen hohe Temperatur.

Ausgehend von den Versuchsergebnissen von HOFMANN[1]), welche einen Zuwachs von Kohlenstoffkristalliten beweisen, im Falle, dass die Temperatur der Zersetzung der organischen Stoffe erhöht wird, haben wir versucht, eine aktive Graphitschicht auch auf der Oberfläche der Holzkohle zu erhalten. Zu diesem Zwecke haben wir die rohe Holzkohle dauernd bei 900° erhitzt in der Hoffnung, dass bei dieser mässigen Temperatur eine feinkristallinische Schicht auf der Kohlenoberfläche entstehen könne, indem die Graphitkristalliten als Keime wirken würden. Die erhaltene Kohle wurde mit $HCl$ bearbeitet, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 1000° geglüht (Kohle Nr. 11). Wie aus der Tabelle 5 ersichtlich, geben die anorganischen Säuren eine antivalente Reihe. Die Reihe der organischen Säuren entspricht der Umkehrung der TRAUBEschen Regel. Diese beiden Tatsachen stimmen zu unseren Beobachtungen an kristallinischen Modifikationen der Kohle (Kohle Nr. 2).

Tabelle 5.

| Kohle | | $C_0$ | $C$ | $C_n$ | Prozent |
|---|---|---|---|---|---|
| 9 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·62 | 8·80 | 3·82 | 30·2 |
| 9 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·50 | 7·10 | 5·40 | 43·2 |
| 9 | $J_2$ $^1/_{10}$ norm. | 125·0 | 72·20 | 52·8 | 42·2 |
| 10 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·25 | 2·41 | 9·84 | 80·2 |
| 10 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·42 | 0·15 | 12·27 | 98·8 |
| 11 | $HCl$ $^1/_{40}$ norm. | 30·60 | 22·65 | 7·95 | 26·0 |
| 11 | $H_2SO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·80 | 25·25 | 5·55 | 18·0 |
| 11 | $H_3PO_4$ $^1/_{40}$ norm. | 30·50 | 25·50 | 5·00 | 16·4 |
| 11 | Propionsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·25 | 11·12 | 1·13 | 9·23 |
| 11 | Valeriansäure $^1/_{100}$ norm. | 12·80 | 11·80 | 1·00 | 7·8 |
| 11 | Heptylsäure $^1/_{100}$ norm. | 12·42 | 11·64 | 0·78 | 6·26 |
| 11 | $J_2$ $^1/_{10}$ norm. | 120·5 | 109·0 | 11·5 | 9·5 |

## Zusammenfassung.

1. Durch Aktivierung der Zuckerkohle bei 600° bzw. 800° wurden zwei Arten von Kohle mit verschiedenen Adsorptionseigenschaften erhalten. Die bei 550° erhaltene Kohle gibt eine konvalente Reihe für

[1]) HOFMANN, loc. cit.

anorganische Säuren und eine Adsorptionsreihe von aliphatischen Säuren, welche der TRAUBEschen Regel entspricht. Die bei 800° aktivierte Kohle gibt umgekehrt orientierte Reihen.

2. Der Unterschied der beiden Kohlearten wird durch eine an der Oberfläche stattfindende Bildung einer amorphen Modifikation des Kohlenstoffs bei 550° bzw. einer feinkristallinischen Modifikation bei 800° plausibel erklärt.

3. Die beiden Kohlearten sind, wenn sie keine Kohlensäure enthalten, auch unfähig, Alkali zu adsorbieren.

4. Durch vorsichtiges Glühen der rohen Holzkohle wird eine aktive Kohle erhalten, welche der kristallinischen Modifikation entspricht.

Diese Arbeit wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung des Moskauer Chemischen Forschungsinstituts ausgeführt und wird fortgesetzt.

---

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinem Lehrer Herrn Prof. SCHILOW für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Moskau, Technische Hochschule.
November 1928.

# Untersuchungen in Kohlenwasserstoffen.

## I. Leitfähigkeitsmessungen von binären Salzen in Äthylenchlorid.

Von

P. Walden und G. Busch.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 12. 28.)

**Übersicht.**

In Äthylenchlorid werden die Leitfähigkeiten von Tetraammoniumsalzen bis zu Verdünnungen von $4 \cdot 10^5$ Liter gemessen. Das Quadratwurzelgesetz zeigt sich erfüllt, ebenso die Waldensche Regel $\eta \cdot \lambda_\infty$ = const. Die einzelnen Salze verhalten sich quantitativ verschieden und anders als anorganische Salze.

Die im hiesigen Institut ausgeführten und bisher veröffentlichten exakten Leitfähigkeitsmessungen haben den allgemeinen Zweck gehabt, die von dem einen von uns (Walden) seit einer langen Reihe von Jahren bearbeiteten nichtwässerigen Lösungen einesteils nach der Seite der Lösungsmittel, andererseits in der Richtung der aufzulösenden Elektrolyte (oder binären Salze) hin zu erweitern, zu vertiefen und auf die etwaigen Regelmässigkeiten, die aus den früheren, mehr orientierenden Messungen abgeleitet worden waren, nachzuprüfen. Schon seinerzeit hatte sich ergeben, dass die Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten (DK), die sogenannten „Isolatoren", namentlich die Kohlenwasserstoffe, den binären Halogensalzen (von einem einfachen Typus) gegenüber ein eigenartiges Differenzierungsvermögen bekunden. Wie man durch bestimmte chemische Reagenzien die freien Amine, ob primär, sekundär oder tertiär (bzw. quaternär), unterscheiden kann, so lässt sich durch die Grösse der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichen Verdünnungen und Temperaturen in ein und demselben schlechten Ionisierungsmittel unschwer erkennen bzw. unterscheiden, ob z. B. das gelöste Chlorid $N(R_1R_2R_3R_4)Cl$ einer mono-, di-, tri- oder tetraalkylierten Ammoniumbase angehört.

Zur Erläuterung dieser charakteristischen Unterschiede sei die nachstehende Zusammenstellung wiedergegeben[1]), welche die Verhältnisse der Leitfähigkeiten der genannten binären Salztypen in verschiedenen Lösungsmitteln angibt:

Das Äthylenchlorid (mit der DK = 10) wurde deshalb als Solvens gewählt, weil es ein gutes Lösungsmittel für organische und salzartige

[1]) Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. S. 92. Leipzig 1923/24.

Stoffe ist, leicht gereinigt werden kann, und eine geringe Eigenleitfähigkeit besitzt, daher gelöste typische Salze ohne wesentliche Korrektion bis zu sehr hohen Verdünnungen hinauf zu untersuchen gestattet. Wir sind dadurch imstande gewesen, noch Salzlösungen bis zu Verdünnungen $v = 400000$ Liter direkt zu messen.

| Solvens | DK | Mono-alkyliertes Kation | Di-alkyliertes Kation | Tri-alkyliertes Kation | Tetra-alkyliertes Kation |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . | 80 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Schwefeldioxyd | etwa 13·5 | 1 | 2·5 | etwa 4 | 20 |
| $CH_2Cl_2$ . . . . . | 8·3 | — | 1 | 5·5 | 112 |
| $CHCl_3$ . . . . . . | 4·95 | — | 1 | 19 | 820 |

Dieses Lösungsmittel war schon vor längerer Zeit von dem einen[1]) von uns zu Leitfähigkeitsmessungen benutzt worden, und zwar, weil es eine geringe Dielektrizitätskonstante (DK = 10) besass, als neutraler Kohlenwasserstoff nichtassoziiert war, und infolge seiner geringen Viskosität erhebliche Leitfähigkeitswerte ergab. Da zu diesen orientierenden Messungen nur ein Salz (Tetrapropylammoniumjodid) verwandt und der Grenzwert der Leitfähigkeit $\lambda_\infty$ nur angenähert bestimmt worden war, erschien es geboten, eine möglichst ausgedehnte Untersuchung folgen zu lassen, um den Einfluss der Natur von Kationen und Anionen auf den Gang der Leitfähigkeitskurven und die Grenzwerte $\lambda_\infty$ kennen zu lernen, sowie die Anwendungsmöglichkeit der bisher an guten Ionisatoren ermittelten Regeln auch auf diesen sogenannten „Isolator" zu prüfen.

Zur Untersuchung gelangten die nachbenannten 17 Salze:

1. Tetraäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_4N \,.\, [O \,.\, (C_6H_2)(NO_2)_3]$,
2. Tetraäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_4N \,.\, Cl$,
3. Tetraäthylammoniumperchlorat $(C_2H_5)_4N \,.\, ClO_4$,
4. Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4N \,.\, J$,
5. Tetramethylammoniumpikrat $(CH_3)_4N \,.\, [O \,.\, (C_6H_2)(NO_2)_3]$,
6. Tetrapropylammoniumpikrat $(C_3H_7)_4N \,.\, [O \,.\, (C_6H_2)(NO_2)_3]$,
7. Tetrapropylammoniumperchlorat $(C_3H_7)_4 \,.\, NClO_4$,
8. Tetrapropylammoniumjodid $(C_3H_7)_4N \,.\, J$,
9. Tetraisoamylammoniumpikrat $(C_5H_{11})_4N . [O . (C_6H_2)(NO_2)_3]$,
10. Tetraisoamylammoniumperchlorat $(C_5H_{11})_4N . ClO_4$,
11. Triäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_3NH . [O . (C_6H_2)(NO_2)_3]$,

[1]) Walden, Z. physikal. Chem. 78, 276. 1911.

12. Triäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_3NH.Cl$,
13. Diäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_2.NH_2.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$,
14. Diäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_2NH_2.Cl$,
15. Tripropylammoniumpikrat $(C_3H_7)_3NH.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$,
16. Dipropylammoniumpikrat $(C_3H_7)_2NH_2.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$,
17. Monopropylammoniumpikrat $(C_3H_7)NH_3.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$.

Die Messtemperatur betrug 25°, nur das erste Salz, das Tetraäthylammoniumpikrat, wurde auch bei 0° und 50° untersucht, um den Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen in Äthylenchlorid festzustellen.

Im nachstehenden wird in Kürze zunächst die Apparatur und das Verfahren beschrieben, dann folgen die experimentellen Resultate unserer Messungen. Die Auswertung und Besprechung der Messergebnisse unter Heranziehung einiger anderer Messungen gibt der dritte Abschnitt wieder.

## I. Apparatur und Verfahren.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit der schon bei den Messungen in Aceton beschriebenen Apparatur[1]) nach der Methode von Kohlrausch mit den von Ulich angegebenen Verbesserungen[2]) ausgeführt. Da die Widerstände der Lösungen in Äthylenchlorid bedeutend grösser waren als in Aceton, musste als Vergleichswiderstand noch ein 100000-Ohm-Rheostat hinzugeschaltet werden.

Als Leitfähigkeitsgefäss fand dasselbe wie es für die Acetonmessungen gebraucht war Verwendung.

Als Temperaturbäder dienten wieder die üblichen Anordnungen (schmelzendes Eis und Thermostat mit Thermoregulator).

Das Lösungsmittel, ein „Äthylenchlorid rein" von der Firma Kahlbaum, wurde folgendermassen gereinigt. Es wurde zuerst einer Destillation unterworfen und die mittlere Fraktion mit gereinigtem und entwässertem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach etwa vierwöchigem Stehen über diesem Trocknungsmittel wurde es aus einem Destillierkolben, der mit einem hohen Aufsatz und Kühler durch Glasschliffe verbunden war, abdestilliert. Um das Solvens möglichst vor Lichteinwirkungen zu schützen, waren alle Teile der Destillierapparatur mit einem schwarzen Lack überzogen. Nach Abscheiden eines kurzen Vor- und Nachlaufs konnte auf diese Weise ein Lösungsmittel erhalten werden, das durchschnittlich eine Leitfähigkeit von

[1]) Z. physikal. Chem. **123**, 432. 1926. [2]) Z. physikal. Chem. **115**, 377. 1925.

0·7 bis $1{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ zeigte. Aufbewahrt wurde das reine Solvens in denselben Gefässen wie sie bei unseren Acetonmessungen beschrieben sind.

Die Dichte des Lösungsmittels wurde in einem geeichten Pyknometer bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

$d_0 = 1{\cdot}2801$ (1·2816 TIMMERMANS 1928),
$d_{25} = 1{\cdot}2455$ (1·2455 TIMMERMANS 1928),
$d_{50} = 1{\cdot}2092$ (1·2095 TIMMERMANS 1928).

Vorgenommene Viskositätsmessungen des Äthylenchlorids lieferten folgende Resultate:

$\eta_0 = 0{\cdot}011328$,
$\eta_{25} = 0{\cdot}007853$ (0·00795 DUNSTAN, 0·00783 TIMMERMANS),
$\eta_{50} = 0{\cdot}005844$.

Bei der Herstellung der Lösungen wurde ebenfalls dieselbe Methode wie bei unseren Acetonlösungen angewandt. Bei der Konzentrationsberechnung für 0° und 50° wurde folgender auf Grund der Dichtemessungen sich ergebender Ausdehnungskoeffizient eingesetzt:

Volumen 0° = Volumen 25° · 0·97298,
Volumen 50° = Volumen 25° · 1·03000.

Die Gewichte aller abgewogenen Substanzmengen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Soweit die Dichten der festen Salze hierfür nicht bekannt waren, wurden sie nach dem Schwebeverfahren ermittelt.

## II. Die Messresultate.

In den folgenden Tabellen sind alle gewonnenen Messresultate verzeichnet. In der ersten Spalte stehen unter G die Bezeichnungen der Grundlösungen, aus denen die betreffenden Verdünnungen hergestellt wurden. Die Salze, die zu den verschiedenen Stammlösungen verwendet wurden, sind getrennt umkristallisiert und getrocknet, teilweise auch getrennt hergestellt worden. In der zweiten und dritten Kolonne sind die Verdünnungen in Liter pro Mol und die Konzentrationen in Molen pro Liter angegeben. In der vierten Spalte finden sich die Werte für die zweite Wurzel aus der Konzentration. $\varkappa$ und $\Lambda$ sind die spezifischen und Molekularleitfähigkeiten nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. Wieviel die Leitfähigkeit des Solvens prozentual auf die spezifische Leitfähigkeit der Lösung ausmacht, ist in der sechsten Spalte unter „Korr.“ verzeichnet. Wo diese Korrektur weniger als 0·3% betrug, ist die Angabe fortgelassen.

Zur Platzersparnis wollen wir nur für das erste Beispiel, das Tetraäthylammoniumpikrat, die vollständigen Tabellen wiedergeben. Für die anderen Salze sind nur die Konzentrationen und Molekularleitfähigkeiten verzeichnet.

Tetraäthylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 358·21).
$(C_2H_5)_4N.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 1.)

Wässerige 10%ige Tetraäthylammoniumhydratlösung von Kahlbaum wurde mit der berechneten Menge reiner Pikrinsäure vereinigt und die Lösung durch eine kleine Menge Tetraäthylammoniumhydratlösung schwach alkalisch gemacht. Das Salz wurde aus Wasser, Äthylalkohol und Äthylenchlorid umkristallisiert und im trockenen Luftstrom bei 100° und im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknet. Schmelzpunkt 255·8°. Dichte des festen Salzes 1·4.

Tabelle 1. Tetraäthylammoniumpikrat.

| G | $V \cdot 10^{-3}$ | $C \cdot 10^5$ | $\sqrt{C}$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | Korr. in Proz. | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $t = 0{\cdot}0°$ | | | |
| b | 68·21 | 1·466 | 0·00383 | 0·6503 | 1·1 | 44·36 |
| c | 37·08 | 2·697 | 0·00519 | 1·146 | 0·63 | 42·49 |
| b | 35·73 | 2·799 | 0·00529 | 1·184 | 0·60 | 42·30 |
| b | 24·90 | 4·016 | 0·00634 | 1·647 | 0·43 | 41·01 |
| b | 19·49 | 5·131 | 0·00716 | 2·049 | 0·35 | 39·93 |
| c | 19·42 | 5·149 | 0·00718 | 2·054 | 0·35 | 39·89 |
| b | 16·23 | 6·161 | 0·00785 | 2·402 | — | 38·98 |
| c | 13·53 | 7·391 | 0·00860 | 2·823 | — | 38·20 |
| c | 10·59 | 9·597 | 0·00972 | 3·501 | — | 37·08 |
| c | 8·818 | 11·34 | 0·01065 | 4·089 | — | 36·06 |
| | | | $t = 25{\cdot}0°$ | | | |
| a | 364·2 | 0·2746 | 0·00166 | 0·1858 | 4·2 | 67·67 |
| a | 190·7 | 0·5244 | 0·00229 | 0·3451 | 2·3 | 65·81 |
| a | 132·9 | 0·7525 | 0·00274 | 0·4902 | 1·6 | 65·14 |
| a | 104·0 | 0·9616 | 0·00310 | 0·6172 | 1·3 | 64·19 |
| a | 86·65 | 1·154 | 0·00340 | 0·7332 | 1·1 | 63·53 |
| b | 70·13 | 1·427 | 0·00378 | 0·8899 | 0·92 | 62·41 |
| a | 60·11 | 1·650 | 0·00406 | 1·020 | 0·77 | 61·82 |
| c | 38·11 | 2·624 | 0·00512 | 1·554 | 0·54 | 59·22 |
| b | 36·72 | 2·723 | 0·00522 | 1·605 | 0·51 | 58·94 |
| d | 32·95 | 3·035 | 0·00551 | 1·771 | 0·52 | 58·36 |
| b | 25·59 | 3·908 | 0·00625 | 2·213 | 0·37 | 56·63 |
| e | 23·23 | 4·294 | 0·00655 | 2·402 | 0·37 | 55·94 |
| b | 20·03 | 4·993 | 0·00707 | 2·737 | 0·30 | 54·82 |
| c | 19·96 | 5·010 | 0·00708 | 2·746 | 0·30 | 54·81 |
| e | 19·54 | 5·118 | 0·00715 | 2·803 | 0·32 | 54·77 |
| d | 17·26 | 5·794 | 0·00761 | 3·113 | — | 53·73 |
| b | 16·68 | 5·995 | 0·00774 | 3·209 | — | 53·53 |

Tabelle 1 (Fortsetzung).

| G | $V \cdot 10^{-3}$ | $C \cdot 10^5$ | $\sqrt{C}$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | Korr. in Proz. | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| e | 15·78 | 6·337 | 0·00796 | 3·367 | — | 53·13 |
| e | 13·91 | 7·189 | 0·00848 | 3·737 | — | 51·98 |
| d | 12·03 | 8·312 | 0·00912 | 4·211 | — | 50·66 |
| c | 10·88 | 9·191 | 0·00959 | 4·576 | — | 49·79 |
| d | 9·407 | 10·63 | 0·01031 | 5·132 | — | 48·28 |
| c | 9·066 | 11·03 | 0·01050 | 5·308 | — | 48·14 |
| e | 8·264 | 12·10 | 0·01100 | 5·691 | — | 47·03 |
| d | 7·837 | 12·76 | 0·01130 | 5·944 | — | 46·58 |
| e | 5·757 | 17·37 | 0·01318 | 7·644 | — | 44·01 |
| e | 4·505 | 22·20 | 0·01490 | 9·168 | — | 41·30 |
| e | 3·754 | 26·64 | 0·01632 | 10·56 | — | 39·64 |
| e | 2·243 | 44·58 | 0·02112 | 15·42 | — | 34·59 |
| e | 1·495 | 66·89 | 0·02586 | 20·69 | — | 30·93 |
| e | 1·246 | 80·26 | 0·02833 | 23·58 | — | 29·38 |
| | | | $t = 50·0°$ | | | |
| b | 72·25 | 1·384 | 0·00372 | 1·120 | 0·82 | 80·92 |
| c | 39·25 | 2·548 | 0·00505 | 1·931 | 0·48 | 75·79 |
| b | 37·84 | 2·643 | 0·00514 | 1·989 | 0·46 | 75·25 |
| b | 26·36 | 3·794 | 0·00616 | 2·716 | 0·34 | 71·60 |
| b | 20·63 | 4·847 | 0·00696 | 3·331 | — | 68·72 |
| c | 20·56 | 4·864 | 0·00697 | 3·339 | — | 68·65 |
| b | 17·18 | 5·821 | 0·00763 | 3·872 | — | 66·52 |
| c | 14·33 | 6·978 | 0·00835 | 4·522 | — | 64·80 |
| c | 11·21 | 8·921 | 0·00945 | 5·517 | — | 61·85 |
| c | 9·337 | 10·71 | 0·01035 | 6·416 | — | 59·91 |

Tetraäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 165·63).
$(C_2H_5)_4N.Cl.$ (Tabelle 2.)

Reines Tetraäthylammoniumchlorid von Kahlbaum wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, aus trockenem Aceton umkristallisiert und aus Äthylenchlorid mit wasserfreiem Benzol gefällt.

Es wurden drei Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 2·8%.

Tabelle 2. Tetraäthylammoniumchlorid. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·4673 | 61·35 | 8·333 | 38·80 | 36·31 | 25·50 |
| 0·8921 | 58·65 | 9·862 | 37·46 | 46·13 | 23·74 |
| 1·280 | 56·61 | 11·98 | 35·02 | 54·47 | 22·23 |
| 1·636 | 54·56 | 14·15 | 33·94 | 55·37 | 22·20 |
| 1·964 | 53·21 | 15·31 | 32·76 | 61·50 | 21·40 |
| 2·807 | 50·16 | 18·08 | 31·44 | 65·36 | 20·85 |
| 3·275 | 48·70 | 18·38 | 31·19 | 72·62 | 20·12 |
| 4·373 | 45·42 | 21·70 | 29·68 | 92·25 | 18·43 |
| 5·163 | 44·07 | 30·76 | 26·86 | 108·9 | 17·58 |

### Tetraäthylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 229·63). $(C_2H_5)_4N.ClO_4$. (Tabelle 3.)

Reinstes, im Institut von früheren Messungen her vorhandenes Salz[1]) wurde einmal aus Aceton mit wasserfreiem Benzol gefällt und im Vakuum über $P_2O_5$ und im trockenen Luftstrom bei erhöhter Temperatur getrocknet.

Drei Grundlösungen wurden hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 2·4%.

Tabelle 3. Tetraäthylammoniumperchlorat. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·4407 | 73·43 | 9·302 | 49·54 | 47·60 | 32·38 |
| 0·8417 | 69·93 | 12·36 | 46·41 | 51·39 | 31·68 |
| 1·208 | 68·20 | 13·35 | 45·69 | 57·11 | 30·59 |
| 1·543 | 66·10 | 15·80 | 44·09 | 61·65 | 29·88 |
| 1·852 | 64·85 | 17·06 | 43·18 | 63·49 | 29·55 |
| 2·648 | 62·27 | 18·96 | 42·01 | 68·49 | 28·92 |
| 4·513 | 56·82 | 20·47 | 41·27 | 95·15 | 26·32 |
| 4·871 | 56·01 | 31·73 | 36·69 | 102·7 | 25·91 |
| 8·613 | 50·04 | 34·26 | 35·96 | | |

### Tetraäthylammoniumjodid (Mol.-Gew. 257·09). $(C_2H_5)_4N.J$. (Tabelle 4.)

Zur Verwendung gelangte ein Präparat von Kahlbaum, das aus Methanol und wasserfreiem Aceton umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Es wurden drei Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 4·9%.

Tabelle 4. Tetraäthylammoniumjodid. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·2340 | 69·23 | 4·938 | 50·22 | 22·20 | 33·93 |
| 0·4468 | 66·96 | 6·028 | 47·90 | 27·29 | 32·32 |
| 0·6414 | 65·54 | 7·087 | 46·03 | 33·30 | 30·36 |
| 0·8197 | 64·29 | 8·650 | 43·58 | 36·39 | 29·65 |
| 0·9833 | 63·27 | 9·058 | 43·37 | 39·97 | 28·75 |
| 1·406 | 60·68 | 10·87 | 41·41 | 44·41 | 27·79 |
| 1·641 | 59·49 | 11·05 | 41·21 | 54·59 | 26·01 |
| 2·587 | 56·09 | 13·27 | 39·25 | 66·62 | 24·29 |
| 3·157 | 54·32 | 18·19 | 36·01 | | |

[1]) Über die Herstellung siehe: Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Chem. 123, 441. 1926.

Tetramethylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·14).
$(CH_3)_4N.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 5.)

Das aus wässeriger 10%iger Tetramethylammoniumhydratlösung von Kahlbaum und wässeriger Pikrinsäurelösung hergestellte Salz wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert, zweimal aus trockenem Aceton mit wasserfreiem Benzol gefällt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Drei Grundlösungen gelangten zur Verwendung. Die Leitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 4·5%.

Tabelle 5. Tetramethylammoniumpikrat. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·2702 | 66·84 | 3·438 | 44·62 | 15·88 | 28·50 |
| 0·5163 | 62·71 | 4·127 | 42·62 | 20·29 | 26·19 |
| 0·7407 | 60·48 | 5·731 | 39·05 | 24·35 | 24·47 |
| 0·9470 | 58·12 | 5·794 | 38·85 | 40·75 | 20·29 |
| 1·236 | 56·05 | 6·006 | 38·63 | 61·13 | 17·49 |
| 1·537 | 53·71 | 8·224 | 35·26 | 63·33 | 17·32 |
| 2·033 | 50·27 | 10·51 | 32·67 | 73·36 | 16·32 |
| 2·424 | 48·30 | 11·06 | 32·09 | 122·3 | 13·55 |
| 3·001 | 45·98 | 12·62 | 30·79 | | |

Tetrapropylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 414·27).
$N.(C_3H_7)_4.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 6.)

Das zu den Messungen verwendete Salz[1]) wurde den Beständen des Instituts entnommen und konnte, da es bereits in sehr reiner Form vorlag, nach dem Trocknen direkt verwendet werden.

Es wurden drei Grundlösungen hergestellt. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 3·8%.

Tabelle 6. Tetrapropylammoniumpikrat. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·3550 | 58·88 | 2·939 | 53·15 | 12·35 | 44·06 |
| 0·6780 | 57·88 | 4·084 | 51·52 | 15·04 | 41·98 |
| 0·9728 | 57·04 | 5·612 | 49·91 | 22·57 | 38·40 |
| 1·243 | 56·34 | 5·862 | 49·41 | 27·08 | 36·85 |
| 1·492 | 55·70 | 7·491 | 47·73 | 45·13 | 32·66 |
| 1·991 | 54·95 | 8·052 | 47·38 | 62·00 | 29·87 |
| 2·139 | 54·37 | 8·989 | 46·41 | | |
| 2·374 | 54·04 | 10·29 | 45·53 | | |

[1]) Über die Herstellung des Salzes siehe: WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 443. 1926.

Tetrapropylammoniumperchlorat (Mol.Gew. 285·68).
$(C_3H_7)_4N.ClO_4$. (Tabelle 7.)

Wässerige 10%ige Tetrapropylammoniumhydratlösung von Kahlbaum wurde mit 20%iger Überchlorsäure „zur Analyse“, ebenfalls von Kahlbaum, vereinigt. Das in kaltem Wasser schwerlösliche Perchlorat schied sich sofort schön kristallinisch ab und liess sich aus Wasser gut umkristallisieren. Nach Trocknen im Trockenschrank bei 100° und im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurde es zweimal aus trockenem Äthylenchlorid mit wasserfreiem Benzol gefällt. Getrocknet wurde das reine Salz im trockenen Luftstrom bei erhöhter Temperatur und im Vakuum über $P_2O_5$. Die Dichte des festen Salzes wurde mit 1·2 in Rechnung gesetzt.

Drei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 3·4%.

Tabelle 7. Tetrapropylammoniumperchlorat. 25°.

| $C\cdot10^5$ | $\Lambda$ | $C\cdot10^5$ | $\Lambda$ | $C\cdot10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·3956 | 66·23 | 7·639 | 48·71 | 30·75 | 35·84 |
| 0·6916 | 64·49 | 8·347 | 47·93 | 42·21 | 32·76 |
| 0·9921 | 63·02 | 10·96 | 45·27 | 46·13 | 31·89 |
| 1·268 | 61·93 | 11·98 | 44·34 | 50·66 | 31·05 |
| 1·522 | 61·22 | 14·01 | 42·86 | 55·34 | 30·27 |
| 2·961 | 56·87 | 15·31 | 42·21 | 56·27 | 30·12 |
| 3·530 | 55·78 | 16·82 | 41·38 | 61·50 | 29·38 |
| 4·002 | 54·63 | 18·37 | 40·58 | 84·46 | 26·90 |
| 4·371 | 53·61 | 28·14 | 36·64 | 92·25 | 26·28 |

Tetrapropylammoniumjodid (Mol.-Gew. 313·14).
$(C_3H_7)_4N.J$. (Tabelle 8.)

Zur Verwendung gelangte ein Präparat von Kahlbaum. Nachdem es im Vakuumexsiccator über Phosphotpentoxyd getrocknet war, wurde es in kochender starker Kalilauge gelöst, um eventuell als Verunreinigungen noch vorhandene Amine, sekundäre oder tertiäre Ammoniumbasen zu zerstören. Nach dem Erkalten schied sich das Salz schön feinkristallinisch ab und wurde über Glaswolle abfiltriert. Der auf der Glaswolle zurückgebliebene Kristallbrei wurde mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung von der mitgeführten Kalilauge im Scheidetrichter getrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Aus der getrockneten filtrierten Lösung wurde dann das Salz mit trockenem Äther gefällt. Das abfiltrierte und getrocknete Salz wurde nun noch einmal in Chloroform gelöst und die Fällung mit Äther wiederholt. Das Salz wurde dann im trockenen Luftstrom

bei erhöhter Temperatur und im Vakuum über $P_2O_5$ getrocknet. Die Dichte des festen Salzes wurde mit 1·5 in Rechnung gesetzt.

Es wurden vier Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 4·9%.

Tabelle 8. Tetrapropylammoniumjodid. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·4088 | 63·20 | 5·328 | 52·46 | 16·64 | 42·76 |
| 0·7496 | 61·84 | 6·485 | 50·98 | 19·62 | 41·32 |
| 2·366 | 57·40 | 7·645 | 49·49 | 29·44 | 37·26 |
| 2·440 | 57·26 | 8·285 | 48·91 | 35·32 | 35·50 |
| 2·790 | 56·67 | 9·766 | 47·26 | 39·25 | 34·55 |
| 4·517 | 53·80 | 9·940 | 47·23 | 49·93 | 32·33 |
| 4·660 | 53·39 | 11·73 | 45·61 | 58·86 | 30·96 |

Tetraisoamylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 526·39).
$(C_5H_{11})_4N.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 9.)

Tetraisoamylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 397·81).
$(C_5H_{11})_4N.ClO_4$. (Tabelle 10.)

Beide Salze wurden den Beständen des Instituts entnommen und konnten, da sie bereits in sehr reiner Form vorlagen, nach dem Trocknen direkt verwendet werden. Von dem Pikrat wurden vier, von dem Perchlorat drei Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 3·7%.

Tabelle 9. Tetraisoamylammoniumpikrat. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·6489 | 50·75 | 4·407 | 45·40 | 10·11 | 40·87 |
| 1·423 | 49·18 | 5·035 | 44·76 | 15·17 | 38·42 |
| 1·438 | 49·14 | 5·522 | 44·28 | 16·24 | 37·93 |
| 1·577 | 48·87 | 5·984 | 43·95 | 18·20 | 37·12 |
| 2·308 | 47·70 | 6·042 | 43·91 | 20·23 | 36·30 |
| 2·718 | 47·20 | 6·325 | 43·62 | 24·35 | 35·04 |
| 2·746 | 47·20 | 6·627 | 43·32 | 29·22 | 33·71 |
| 3·011 | 46·89 | 8·084 | 42·19 | 30·34 | 33·32 |
| 3·940 | 45·84 | 9·699 | 41·20 | 32·48 | 32·98 |
| 4·322 | 45·42 | 10·01 | 41·02 | 48·71 | 30·18 |

Tabelle 10. Tetraisoamylammoniumperchlorat. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·4604 | 59·27 | 3·010 | 52·31 | 8·251 | 45·92 |
| 1·013 | 57·06 | 3·086 | 52·20 | 8·460 | 45·65 |
| 1·449 | 55·66 | 3·970 | 50·66 | 10·54 | 43·92 |
| 2·039 | 54·29 | 5·747 | 48·37 | 10·81 | 43·78 |
| 2·431 | 53·48 | 5·893 | 48·30 | 12·65 | 42·41 |
| 2·766 | 52·78 | 6·090 | 48·04 | 12·97 | 42·24 |

**Triäthylammoniumpikrat** (Mol.-Gew. 330·17).
$(C_2H_5)_3NH.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 11.)

Triäthylamin von Kahlbaum wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Pikrinsäure vereinigt. Das ausgeschiedene, abfiltrierte und getrocknete Pikrat wurde aus Äthylenchlorid mit Petroleumäther gefällt. Daneben gelangte noch ein anderes Präparat zur Verwendung, das aus Triäthylammoniumchlorid gewonnen war. Dichte des festen Salzes 1·4.

Es wurden zwei Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 12%.

Tabelle 11. Triäthylammoniumpikrat.

| $C\cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C\cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C\cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2·726 | 2·438 | 9·785 | 1·375 | 34·52 | 0·7046 |
| 5·206 | 1·819 | 11·46 | 1·250 | 49·12 | 0·6071 |
| 7·468 | 1·560 | 19·18 | 0·9129 | 57·54 | 0·5586 |
| 9·551 | 1·398 | 28·77 | 0·7480 | | |

**Triäthylammoniumchlorid** (Mol.-Gew. 137·59).
$(C_2H_5)_3NH.Cl$. (Tabelle 12.)

Zur Verwendung gelangte ein Präparat von Kahlbaum, das aus Alkohol umkristallisiert und aus Äthylenchlorid mit wasserfreiem Benzol gefällt wurde.

Es wurden zwei Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 14%.

Tabelle 12. Triäthylammoniumchlorid. 25°.

| $C\cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C\cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C\cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 6·859 | 0·7281 | 24·17 | 0·2893 | 86·88 | 0·1572 |
| 6·901 | 0·7241 | 28·84 | 0·2684 | 87·34 | 0·1563 |
| 13·10 | 0·4204 | 29·00 | 0·2601 | 96·53 | 0·1531 |
| 13·18 | 0·4112 | 48·24 | 0·1878 | 144·7 | 0·1500 |
| 18·80 | 0·3401 | 48·54 | 0·1887 | 145·6 | 0·1496 |
| 18·91 | 0·3188 | 72·36 | 0·1631 | | |
| 24·02 | 0·2904 | 72·83 | 0·1606 | | |

**Diäthylammoniumpikrat** (Mol.-Gew. 302·14).
$(C_2H_5)_2NH_2.[O.(C_6H_2)(NO_2)_3$. (Tabelle 13.)

Das aus wässeriger 30%iger Diäthylaminlösung und Pikrinsäure hergestellte Salz wurde aus Benzol und Äthylenchlorid umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

7*

Zwei Grundlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels maximal 12·8%.

Tabelle 13. Diäthylammoniumpikrat. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 7·205 | 0·9309 | 27·59 | 0·5194 | 91·24 | 0·3104 |
| 7·874 | 0·9067 | 30·28 | 0·4871 | 99·70 | 0·3097 |
| 13·76 | 0·6921 | 33·11 | 0·4802 | 101·3 | 0·3003 |
| 15·04 | 0·6682 | 50·66 | 0·3920 | 110·8 | 0·3005 |
| 19·74 | 0·5831 | 55·40 | 0·3872 | 152·0 | 0·2730 |
| 21·58 | 0·5765 | 75·99 | 0·3381 | 166·2 | 0·2681 |
| 25·23 | 0·5260 | 83·12 | 0·3302 | | |

Diäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 109·57).
$(C_2H_5)_2NH_2 . Cl.$

In Analogie zum Triäthylammoniumchlorid sollte auch das Diäthylammoniumchlorid zur Untersuchung herangezogen werden. Zur Verwendung gelangte ein von früheren Messungen her vorhandenes Salz, das zweimal aus Alkohol mit Äther gefällt und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet wurde. Es wurden zwei Grundlösungen hergestellt. Untersucht wurde das Verdünnungsgebiet 16390 bis 573·1 Liter/Mol, doch ergaben sich so geringe $\varkappa$-Werte, dass von einer Leitfähigkeit dieses Salzes in Äthylenchlorid wohl nicht zu sprechen ist. Teilweise wurde $\varkappa$ der Lösung $= \varkappa$ des reinen Lösungsmittels gefunden. Die grösste Differenz zwischen den beiden $\varkappa$-Werten trat bei $v = 3096$ auf und betrug $\varkappa$-Lösung — $\varkappa$-Lösungsmittel $= 1{\cdot}024 \cdot 10^{-8}$ bis $1{\cdot}017 \cdot 10^{-8} = 7 \cdot 10^{-11}$. Auf Wiedergabe der einzelnen Messergebnisse soll deshalb verzichtet werden.

Tripropylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 372·22).
$(C_3H_7)_3NH . [O . (C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 14.)

Dipropylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 330·17).
$(C_3H_7)_2NH_2 . [O . (C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 15.)

Monopropylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 288·12).
$(C_3H_7)NH_3 . [O . (C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 16.)

Diese drei Salze lagen bereits in sehr reiner Form vor und konnten direkt verwendet werden[1]).

Von jedem Salz wurden zwei Grundlösungen hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug maximal 13%.

[1]) Für Überlassung dieser Salze möchten wir Herrn Dr. Birr an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Tabelle 14. Tripropylammoniumpikrat. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3·278 | 2·528 | 13·75 | 1·190 | 41·49 | 0·6941 |
| 3·928 | 2·251 | 13·77 | 1·192 | 46·10 | 0·6600 |
| 6·258 | 1·822 | 16·51 | 1·078 | 49·73 | 0·6256 |
| 7·496 | 1·628 | 23·05 | 0·9037 | 55·25 | 0·6013 |
| 8·977 | 1·511 | 27·62 | 0·8168 | 69·16 | 0·5558 |
| 10·76 | 1·357 | 34·58 | 0·7507 | 82·85 | 0·5021 |
| 11·48 | 1·318 | 41·43 | 0·6791 | | |

Tabelle 15. Dipropylammoniumpikrat. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4·259 | 1·284 | 17·13 | 0·7134 | 53·94 | 0·4500 |
| 4·892 | 1·179 | 17·90 | 0·6922 | 59·92 | 0·4336 |
| 8·130 | 0·9154 | 20·56 | 0·6625 | 61·96 | 0·4376 |
| 9·346 | 0·8911 | 29·96 | 0·5618 | 68·82 | 0·4199 |
| 11·67 | 0·8141 | 34·41 | 0·5286 | 89·85 | 0·3911 |
| 13·41 | 0·7823 | 44·94 | 0·4808 | 103·2 | 0·3703 |
| 14·91 | 0·7465 | 51·63 | 0·4612 | | |

Tabelle 16. Monopropylammoniumpikrat. 25°.

| $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ | $C \cdot 10^5$ | $\Lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3·917 | 1·892 | 13·72 | 1·101 | 37·12 | 0·7804 |
| 7·231 | 1·408 | 16·47 | 1·012 | 41·34 | 0·7504 |
| 7·480 | 1·348 | 18·56 | 0·9671 | 49·60 | 0·7141 |
| 9·242 | 1·285 | 27·56 | 0·8356 | 55·13 | 0·6946 |
| 10·74 | 1·187 | 27·84 | 0·8524 | 55·68 | 0·7082 |
| 11·09 | 1·190 | 33·41 | 0·8003 | 82·65 | 0·6512 |

## $\Lambda$-Werte bei runden Konzentrationen.

Zwecks besserer Übersicht sind nachfolgend die Leitfähigkeitswerte bei runden Konzentrationen aufgeführt. Dieselben wurden graphisch für die Verdünnungen 400000 bis 50000 Liter/Mol im $\Lambda - C^{1/2}$-, für $v = 50000$ bis 2000 im $\Lambda - C^{1/3}$-Koordinatensystem ermittelt. Die Werte für $\Lambda_\infty$ sind graphisch nach dem Quadratwurzelgesetz erhalten. Für Tetraäthylammoniumpikrat bei 25° fand zur Extrapolation auch die Methode der kleinsten Quadrate Verwendung, es ergab sich aber eine so gute Übereinstimmung mit dem graphisch erhaltenen $\Lambda_\infty$-Wert, dass die Anwendung dieser Methode bei den anderen Salzen als überflüssig angesehen wurde. $V$ bedeutet in der Tabelle 17 die Verdünnung in Litern pro Mol. Die Werte der letzten sechs Salze wurden ebenfalls im $\Lambda - C^{1/2}$-Koordinatensystem ermittelt.

Tabelle 17. $\Lambda$-Werte bei runden Konzentrationen.

| Salz | $t°$ | $v = \infty$ | 400000 | 300000 | 200000 | 100000 | 50000 | 20000 | 10000 | 5000 | 2000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tetraäthylammoniumpikrat | 0 | 49·4 | — | — | — | 45·15 | 43·38 | 39·92 | 36·70 | — | — |
| | 25 | 71·26 | 67·58 | 67·00 | 66·05 | 63·89 | 60·84 | 54·78 | 48·92 | 42·28 | 33·48 |
| | 50 | 95·2 | — | — | — | 82·87 | 77·76 | 68·32 | 60·53 | — | — |
| Tetraäthylammoniumchlorid | 25 | 69·1 | 63·46 | 62·58 | 61·12 | 57·81 | 53·14 | 44·32 | 36·99 | 30·35 | 23·00 |
| Tetraäthylammoniumperchlorat | 25 | 81·0 | 75·17 | 74·26 | 72·75 | 69·33 | 64·50 | 55·74 | 48·61 | 41·50 | 31·84 |
| Tetraäthylammoniumjodid | 25 | 76·4 | 69·71 | 68·68 | 66·94 | 63·03 | 58·00 | 49·73 | 42·22 | 35·16 | 26·82 |
| Tetramethylammoniumpikrat | 25 | 74·9 | 66·30 | 64·98 | 62·76 | 57·73 | 50·62 | 40·59 | 33·05 | 26·30 | 18·64 |
| Tetrapropylammoniumpikrat | 25 | 62·1 | 59·48 | 59·07 | 58·39 | 56·85 | 54·68 | 50·36 | 45·54 | 39·62 | 31·72 |
| Tetrapropylammoniumperchlorat | 25 | 71·7(8) | 67·42 | 66·75 | 65·64 | 63·13 | 59·58 | 52·54 | 46·24 | 39·71 | 31·10 |
| Tetrapropylammoiumjodid | 25 | 67·3 | 64·09 | 63·59 | 62·76 | 60·88 | 58·22 | 52·95 | 47·18 | 40·98 | 32·30 |
| Tetraisoamylammoniumpikrat | 25 | 54·0 | 51·93 | 51·61 | 51·07 | 49·86 | 48·14 | 44·74 | 41·02 | 36·41 | 29·98 |
| Tetraisoamylammoniumperchlorat | 25 | 63·6 | 60·34 | 59·84 | 58·99 | 57·09 | 54·39 | 49·19 | 44·33 | — | — |
| Triäthylammoniumpikrat | 25 | — | — | — | — | — | — | — | 1·347 | 0·907 | 0·594 |
| Triäthylammoniumchlorid | 25 | — | — | — | — | — | — | — | 0·495 | 0·312 | 0·182 |
| Diäthylammoniumpikrat | 25 | — | — | — | — | — | — | — | 0·815 | 0·587 | 0·394 |
| Tripropylammoniumpikrat | 25 | — | — | — | — | — | — | — | 1·410 | 0·970 | 0·636 |
| Dipropylammoniumpikrat | 25 | — | — | — | — | — | — | — | 0·864 | 0·663 | 0·461 |
| Monopropylammoniumpikrat | 25 | — | — | — | — | — | — | — | 1·235 | 0·933 | 0·705 |
| Diäthylammoniumchlorid | 25 | — | — | — | — | — | — | — | | ≧ Null | |

## III. Theoretischer Teil.

(P. WALDEN.)

### Ermittlung der Grenzleitfähigkeit.

Dass das Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH, das ja durch DEBYE und HÜCKEL[1]) eine theoretische Begründung erfahren hat, auch in nichtwässerigen Lösungsmitteln die experimentellen Messungen gut wiedergibt und eine geeignete Methode zur Extrapolation auf die Grenzleitfähigkeit darstellt, wurde bereits früher gezeigt[2]). An den nichtwässerigen Lösungsmitteln mit kleiner DK, an den sogenannten „Isolatoren", ist die exakte Gültigkeit dieses Gesetzes aber unseres Wissens noch nicht geprüft worden. Hierfür möge folgende Zusammenstellung dienen. In Tabelle 18 werden gemessene $\Lambda$-Werte mit solchen verglichen, die nach der Quadratwurzelformel $\Lambda_v = \Lambda_\infty - a\sqrt{C}$ berechnet sind. Als Salz ist das Tetraäthylammoniumpikrat gewählt. Die Temperatur beträgt 25°. Eingesetzt wurde: $\Lambda_\infty = 71{\cdot}26$ und $a = 2330$ (diese Grössen sind nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet).

Tabelle 18. Prüfung des Quadratwurzelgesetzes.

| $V = \frac{1}{C}$ | $\Lambda_{gef}$ | $\Lambda_{ber}$ | Differenz | $V = \frac{1}{C}$ | $\Lambda_{gef}$ | $\Lambda_{ber}$ | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 190700 | 65·81 | 65·93 | − 0·12 | 17260 | 53·73 | 53·53 | + 0·20 |
| 104000 | 64·19 | 64·06 | + 0·13 | 15780 | 53·13 | 52·71 | + 0·42 |
| 70130 | 62·41 | 62·45 | − 0·04 | 13910 | 51·98 | 51·50 | + 0·48 |
| 60610 | 61·82 | 61·80 | + 0·02 | 9407 | 48·28 | 47·24 | + 1·04 |
| 38110 | 59·22 | 59·33 | − 0·11 | 8264 | 47·03 | 45·63 | + 1·40 |
| 32950 | 58·36 | 58·42 | − 0·06 | 7837 | 46·58 | 44·93 | + 1·65 |
| 23230 | 55·94 | 56·00 | − 0·06 | 4505 | 41·30 | 36·54 | + 4·76 |
| 20030 | 54·82 | 54·79 | + 0·03 | 2243 | 34·59 | 22·05 | + 12·54 |
| 19540 | 54·77 | 54·60 | + 0·17 | 1246 | 29·38 | 5·25 | + 24·13 |

Wie man aus der guten Übereinstimmung der berechneten und gefundenen $\Lambda$-Werte erkennt, gibt das KOHLRAUSCHsche Quadratwurzelgesetz von der Verdünnung 20000 Liter/Mol aufwärts sehr genau die experimentellen Messungen wieder. Ähnliches gilt auch für alle anderen Salze, mit Ausnahme der „schwachen", so dass die graphische Extrapolation nach dem Quadratwurzelgesetz überall genaue Resultate ergab. Die untere Gültigkeitsgrenze des Gesetzes rückt

[1]) DEBYE und HÜCKEL, Physikal. Ztschr. **24**, 320. 1923. Vgl. auch E. HÜCKEL, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **3**, 270ff. 1924. [2]) WALDEN und ULICH, Z. physikal. Chem. **114**, 297. 1925 und WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 455. 1926.

natürlich mit abnehmender DK der Solventien in immer höhere Verdünnungen vor. Diese Verschiebung der Gültigkeitsgrenze scheint mit der dritten Potenz der DK der verschiedenen Lösungsmittel vor sich zu gehen. Folgende Tabelle 19 möge dies erläutern. $V$ gibt die Verdünnung wieder, bei der das Quadratwurzelgesetz seine Gültigkeit verliert, $\varepsilon$ ist die DK des betreffenden Lösungsmittels; die Verschiebungen in $v$ beim Übergang von einem Salz zum anderen sind gering.

Tabelle 19. **Verdünnungsgrenzen des Quadratwurzelgesetzes**

| Salz | Solvens | $\varepsilon$ | $v$ | $\varepsilon\sqrt[3]{v}$ |
|---|---|---|---|---|
| $(C_2H_5)_4N$-Pikrat | Äthylenchlorid | 10 | 20000 | 271·4 |
| | Aceton | 21·2 | 2100 | 271·5 |
| | Äthylalkohol | 24 | 1400 | 268·5 |
| $(C_2H_5)_4N . ClO_4$. | Äthylenchlorid | 10 | 22000 | 280·2 |
| | Aceton | 21·2 | 2300 | 279·8 |
| $(C_2H_5)_4N . Cl$ . . | Äthylenchlorid | 10 | 21600 | 278·5 |
| | Aceton | 21·2 | 2250 | 277·8 |

Aus der Tabelle 19 erkennt man, dass sich diese Verschiebung der unteren Gültigkeitsgrenze des Quadratwurzelgesetzes befriedigend durch die Waldensche Formel $\varepsilon\sqrt[3]{v} = K$ zum Ausdruck bringen lässt. Diese Tatsache ist bemerkenswert; rückwärts kann man dann schliessen, dass oberhalb dieser kritischen Verdünnung $v$ die Molekeln der Salze in den verschiedenen Solventien annähernd in übereinstimmenden Zuständen (hinsichtlich der „Dissoziation", Assoziation, Solvatation usw.) sich befinden.

### Über die „Stärke" der untersuchten Salze.

In Fig. 1 sind die Leitfähigkeitswerte der tetraalkylierten Ammoniumsalze in übersichtlicher Darstellung wiedergegeben. Die $\Lambda$-Werte sind als Ordinaten, die $\sqrt[2]{C}$-Werte als Abszissen in ein Koordinatensystem eingetragen, und durch die Punkte sind bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse Kurven gelegt (*Pi* bedeutet in der Figur Pikrat). Man sieht, dass alle Kurven verschieden geneigt sind. Soweit das Quadratwurzelgesetz Gültigkeit besitzt, werden diese Kurven durch gerade Linien wiedergegeben. Die Tangenten $a$ dieser Grenzgeraden $\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt[2]{C}$ sind in Tabelle 20 in der vierten Spalte

Tabelle 20. **Konstanten der Grenzgeraden.**

| Nr. | Salz | $\Lambda_\infty$ | $a$ | $\frac{a}{\Lambda_\infty}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Tetraisoamylammoniumpikrat . . . | 54·0 | 1310 | 24·3 |
| 2 | Tetrapropylammoniumpikrat . . . | 62·1 | 1660 | 27·4 |
| 3 | Tetrapropylammoniumjodid . . . . | 67·3 | 2030 | 30·2 |
| 4 | Tetraisoamylammoniumperchlorat | 63·6 | 2060 | 32·4 |
| 5 | Tetraäthylammoniumpikrat . . . . | 71·3 | 2330 | 32·7 |
| 6 | Tetrapropylammoniumperchlorat . | 71·7 | 2710 | 37·8 |
| 7 | Tetraäthylammoniumchlorid . . . . | 69·1 | 3570 | 51·7 |
| 8 | Tetraäthylammoniumperchlorat . . | 81·0 | 3690 | 45·6 |
| 9 | Tetraäthylammoniumjodid . . . . . | 76·4 | 4230 | 55·4 |
| 10 | Tetramethylammoniumpikrat . . . | 74·9 | 5430 | 72·5 |

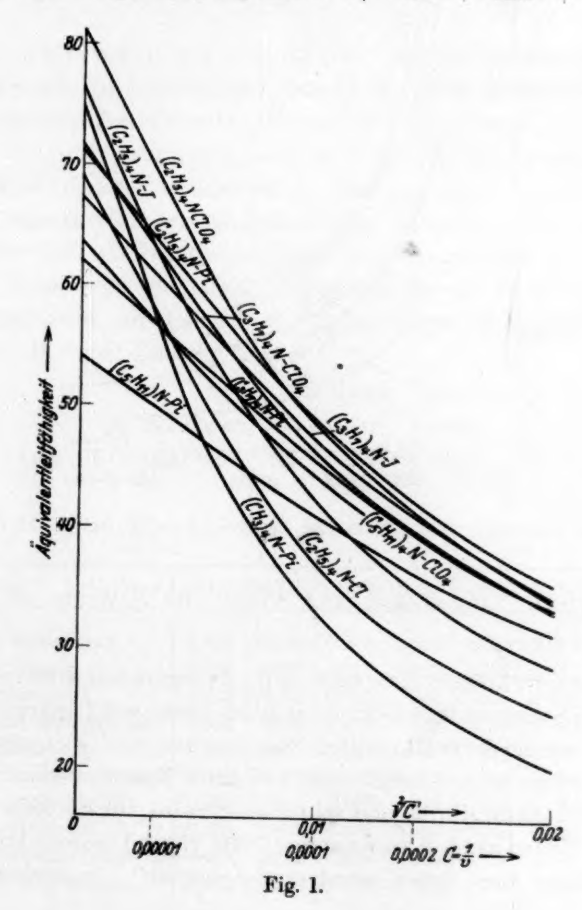



Fig. 1.

zusammengestellt. In der fünften sind die Quotienten aus $a$ und $\Lambda_\infty$ verzeichnet. Die Salze sind nach steigendem Neigungswinkel geordnet.

Für die anderen Salze konnte kein Neigungswinkel bestimmt werden. Der hypothetisch geradlinige Teil der Kurve beginnt für diese Salze erst bei Verdünnungen, die nicht mehr experimentell erreicht werden konnten. Die Kurven für diese Salze sind in Fig. 2

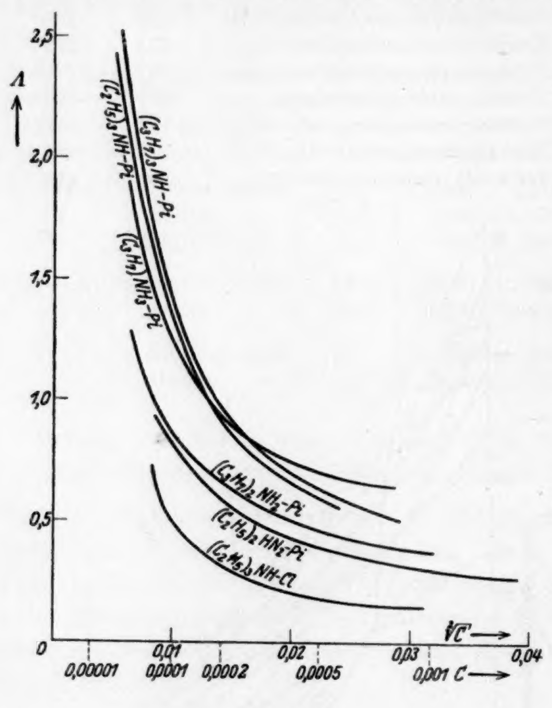



Fig. 2.

wiedergegeben. Eingetragen sind wieder die $\Lambda$-Werte als Funktion von $\sqrt[2]{C}$.

In Aceton konnte man nach den Grenzgeraden drei verschiedene Typen von Salzen unterscheiden, nämlich Salze mit flachem Neigungswinkel, wozu die tetraalkylierten Ammonium- und die anorganischen Salze gehörten, weiter solche mit steilerem Kurvenverlauf, z. B. das Diäthylammoniumpikrat, und schliesslich Salze, für die kein Neigungswinkel bestimmt werden konnte: das Diäthyl- und Isobutylammoniumchlorid. Diese drei Arten wurden als „starke“, „mittelstarke“ und

„schwache“ Salze bezeichnet. Hier in Äthylenchlorid kann man hauptsächlich zwei Typen unterscheiden, die tetraalkylierten Salze, mit grossem Leitvermögen, die wir als „starke“, weitgehend in Ionen zerfallene Salze ansehen wollen, und ihre Antipoden — die mono-, di- bzw. trialkylierten Ammoniumverbindungen, deren Leitvermögen auffallend klein ist und die sinngemäss als „schwache“ Elektrolyte (Salze) zu bezeichnen sind.

In der Tabelle 21 haben wir für die starken tetraalkylierten Salze die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ (= Leitfähigkeitskoeffizienten) berechnet, um in anderer Weise einen Vergleich zwischen den einzelnen Salzen, je nach der Natur des Anions und Kations, durchzuführen.

Aus den Kurvenbildern (Fig. 1), bzw. den Tangenten $a$ der Grenzgeraden (Tabelle 20) ersieht man, dass in der Schar der tetraalkylierten Ammoniumsalze individuelle Unterschiede existieren, indem z. B. einerseits die tetramethylierten und -äthylierten Ammoniumsalze den steilsten Anstieg, andererseits das an organischen Radikalen reichste Tetraamylammoniumpikrat den geradlinigsten Verlauf der $\lambda$—$c$-Kurve hat. Infolgedessen sind die Spannungen zwischen den $\alpha$-Werten dieser extremen Salztypen am grössten in geringeren Verdünnungsgebieten, um bei hohen Verdünnungen sich sichtbar auszugleichen, z. B. (vgl. Tabelle 21)

| | | $v =$ 10000 | 400000 |
|---|---|---|---|
| $N(CH_3)_4$-Pikrat | $\alpha =$ | 0·441 | 0·886 |
| $N(C_5H_{11})_4$-Pikrat | $\alpha =$ | 0·760 | 0·962. |

Tabelle 21. Die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$.

| Salz $v =$ | 400000 | 300000 | 200000 | 100000 | 50000 | 20000 | 10000 | 5000 | 2000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tetraisoamylammoniumpikrat . . . | 0·962 | 0·956 | 0·946 | 0·923 | 0·892 | 0·829 | 0·760 | 0·674 | 0·555 |
| Tetrapropylammoniumpikrat. . . . | 0·958 | 0·951 | 0·940 | 0·916 | 0·881 | 0·811 | 0·733 | 0·638 | 0·511 |
| Tetrapropylammoniumjodid . . . . | 0·952 | 0·941 | 0·933 | 0·905 | 0·865 | 0·787 | 0·701 | 0·609 | 0·480 |
| Tetraisoamylammoniumperchlorat. | 0·949 | 0·941 | 0·928 | 0·898 | 0·855 | 0·773 | 0·697 | — | — |
| Tetraäthylammoniumpikrat. . . . . | 0·948 | 0·940 | 0·927 | 0·897 | 0·854 | 0·769 | 0·687 | 0·593 | 0·470 |
| Tetrapropylammoniumperchlorat . | 0·940 | 0·931 | 0·916 | 0·881 | 0·831 | 0·733 | 0·645 | 0·554 | 0·434 |
| Tetraäthylammoniumperchlorat . . | 0·928 | 0·917 | 0·898 | 0·856 | 0·796 | 0·688 | 0·600 | 0·512 | 0·393 |
| Tetraäthylammoniumchlorid . . . . | 0·918 | 0·906 | 0·885 | 0·837 | 0·769 | 0·641 | 0·535 | 0·439 | 0·333 |
| Tetraäthylammoniumjodid . . . . . | 0·912 | 0·899 | 0·876 | 0·825 | 0·759 | 0·651 | 0·553 | 0·460 | 0·351 |
| Tetramethylammoniumpikrat. . . . | 0·886 | 0·868 | 0·838 | 0·771 | 0·676 | 0·542 | 0·441 | 0·351 | 0·249 |

Aus der folgenden Anordnung soll der Einfluss der chemischen Konstitution von Kation und Anion hervortreten.

| Anionen | Verdünnung $v = 100000$ Liter, $\alpha$-Werte | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $N(CH_3)_4^+$ | $N(C_2H_5)_4^+$ | $N(C_3H_7)_4^+$ | $N(C_5H_{11})_4^+$ |
| Pikrat . . . . | 0·771 | 0·897 | 0·916 | 0·923 |
| Perchlorat . | — | 0·856 | 0·881 | 0·898 |
| Jodid . . . . | — | 0·825 | 0·905 | — |
| Chlorid . . . | — | 0·837 | — | — |

Die Wirkung der Kationennatur ist eindeutig, und zwar — bei gleichen Anionen — steigt $\alpha$ von $N(CH_3)_4 < N(C_2H_5)_4 < N(C_3H_7)_4 < N(C_5H_{11})_4$. Bei gleichen Kationen hat das Pikrat den höchsten $\alpha$-Wert, dann folgen Perchlorat bzw. Jodid und Chlorid.

Eine gesonderte Betrachtung erheischen die Salze der unvollständig (mono-, di- und tri-) alkylierten Ammoniumbasen. Einesteils sind die $\lambda$-Werte ungewöhnlich klein, andernteils ist der Verlauf der $\lambda$—$C$-Kurven (Fig. 2) abnorm und ganz abweichend von demjenigen der tetraalkylierten Ammoniumsalze. Der allgemeine Eindruck ist derjenige von ganz schwachen Elektrolyten in wässerigen Lösungen. Für diese gilt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. Wie verhält sich nun z. B. Diäthylammoniumpikrat in Äthylenchloridlösungen?

Tabelle 22. $(C_2H_5)_2NH.HOC_6H_2(NO_2)_3$. $t = 25°$. In Äthylenchlorid.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $v =$ | 1974 | 3963 | 7270 | 12700 | 13800 | $\infty$ |
| $\lambda =$ | 0·3920 | 0·5260 | 0·6921 | 0·9067 | 0·9309 | (80) |
| $\alpha =$ | 0·00490 | 0·00658 | 0·00865 | 0·0113 | 0·0116 | — |
| $K \cdot 10^8 =$ | 1·22 | 1·09 | 1·04 | 1·02 | 1·00 | — |

Der Grenzwert ist schätzungsweise $\lambda_\infty = 80$ angenommen worden, er kann aber auch grösser sein. Trotz dieser Unsicherheit sehen wir für das Verdünnungsgebiet $v \sim 2000$ bis 14000 keine allzu beträchtlichen Schwankungen in den $K$-Werten, d. h. das Salz zeigt eine gewisse Unterordnung unter das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, mit anderen Worten, das in wässeriger Lösung „starke" Salz verhält sich in dem schwachen Ionisierungsmittel Äthylenchlorid wie ein „schwacher" Elektrolyt.

Zum Vergleich haben wir die Rechnungen auch für das starke Salz Tetraäthylammoniumpikrat durchgeführt. Im Hinblick auf

das Verhalten starker binärer Salze in Wasser ist auch die Konstante $K_{Rud}$ nach der RUDOLPHIschen Gleichung $\frac{\alpha}{(1-\alpha)\sqrt{v}}$ berechnet und in der vierten Spalte mit aufgeführt worden (siehe Tabelle 23).

Tabelle 23. $N(C_2H_5)_4 \cdot [OC_6H_2(NO_2)_3]$. $t = 25°$.

| $V$ | $\Lambda$ | $K \cdot 10^5$ | $K_{Rud}$ |
|---|---|---|---|
| ∞ | 71·26 | — | — |
| 400000 | 67·58 | 4·35 | 0·0275 |
| 200000 | 66·05 | 5·88 | 0·0263 |
| 100000 | 63·89 | 7·77 | 0·0246 |
| 50000 | 60·84 | 9·97 | 0·0223 |
| 10000 | 48·92 | 15·03 | 0·0150 |
| 5000 | 42·28 | 17·31 | 0·0122 |
| 2000 | 33·48 | 20·82 | 0·0093 |

Die dritte Spalte zeigt, dass das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz für starke Salze in Äthylenchlorid für grosse Verdünnungen, z. B. 10000 Liter/Mol aufwärts, ebensowenig gültig ist wie für wässerige Salzlösungen. Die vierte Spalte der Tabelle zeigt ferner, dass die RUDOLPHIsche Konstante mit zunehmender Verdünnung zunimmt, ähnlich wie es in Aceton (loc. cit., S. 461) bei den starken Salzen der Fall ist.

Augenscheinlich liegen hier Elektrolyte von einem ganz verschiedenen Verhalten vor. Chemisch betrachtet entsprechen sie dem gleichen Salztypus $N(R_1R_2R_3R_4)X$, sie sind binäre Ammoniumsalze. Auf Grund ihrer Leitfähigkeit, bzw. der $\alpha$-Werte in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, werden sie gewöhnlich als gleichstark dissoziiert oder als gleich gute Elektrolyte, wie $NaCl$, $KCl$, $NH_4Cl$ usw., angesehen. Hier tritt nun als besonders wirksamer Faktor der Grad der Alkylierung — ob mono-, di-, tri- oder tetraalkyliert — des Ammoniums entgegen. In den hydroxylhaltigen Lösungsmitteln wird dieser Faktor verdeckt, teils durch die dissoziierende Kraft des Solvens, teils durch chemische Kraftwirkungen der $OH$-Gruppe auf das Kation (etwa Solvatation, Verringerung der Ionenassoziation und ähnliches). In dem vorliegenden Kohlenwasserstoff sind aber diese arteigenen Faktoren der Kationen ungeschwächt erhalten, und wir sehen vor uns das typische Verhalten von ganz schwachen Salzen, ähnlich dem Verhalten der ganz schwachen Elektrolyte, z. B. des Mercurichlorids $HgCl_2$ in Wasser.

Vergleichen wir miteinander die Pikrate der propylalkylierten Ammoniumbasen (in $C_2H_4Cl_2$ bei $t = 25°$).

| | Tetrapropyl- $N(C_3H_7)_4$-Pi | | Tripropyl- $N(C_3H_7)_3H$-Pi | | Monopropyl- $N(C_3H_7)H_3$-Pi | | Dipropyl- $N(C_3H_7)_2H_2$-Pi | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ | $\alpha$ | $\lambda$ | $\alpha$ | $\lambda$ | $\alpha$ | $\lambda$ | $\alpha$ |
| $v = 5000$ | 39·62 | 0·638 | 0·970 | 0·014 | 0·933 | 0·013 | 0·633 | 0.0090 |
| $v = 10000$ | 45·54 | 0·733 | 1·410 | 0·020 | 1·235 | 0·017 | 0·864 | 0·012 |
| $\infty$ | 62·1 | 1·00 | etwa 70 | 1·0 | etwa 70 | 1·0 | etwa 70 | 1·0 |

Das Salz der monopropylierten Base ist nahezu gleichleitend (und dissoziiert) wie dasjenige der trialkylierten, das Salz der dialkylierten ist das schwächste. Andererseits stellen wir nebeneinander die Chloride der zwei Kationen $Hg^{++}$ und $Pb^{++}$ (in Mercurichlorid und Bleichlorid, in Wasser, $t = 25°$)

| | $^1/_2\ HgCl_2$ | | $^1/_2\ PbCl_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ | $\alpha$ | $\lambda$ | $\alpha$ |
| $v = 32$ | 1·77 | 0·0120 | 99·8 | 0·679 |
| $v = 64$ | 2·72 | 0·0185 | 110·8 | 0·754 |
| $v = \infty$ | etwa 147 | 1·00 | 147 | 1·00 |

Hier haben wir in dem Mercurichlorid das typische (ternäre) schwache Salz, in dem Bleichlorid das starke Salz vor uns. Dem starken Chlorid in Wasser entspricht das starke Salz Tetrapropylammoniumpikrat in Äthylenchlorid; dem typischen schwachen Salz $HgCl_2$ fügen sich die schwachen Pikrate des mono-, di- und trialkylierten Ammoniums ein.

Es erscheint daher als durchaus berechtigt, den bereits vor längerer Zeit[1]) geprägten Begriff der schwachen typischen binären Salze im Gegensatz zu den starken Salzen von ähnlichem chemischen Typus $MeX$ zu beachten, bzw. sinngemäss von stark oder total dissoziierten Salzen $MeX$ neben schwach dissoziierten (oder dissoziierbaren) Salzen des gleichen Typus zu reden. In wässerigen Lösungen haben wir ja die grosse Klasse der Säuren und Basen, die wir erfahrungsgemäss in starke und schwache (oder mittelstarke) scheiden, — ähnliches tritt nun in einzelnen nichtwässerigen Lösungen auch für die Klasse der binären Salze entgegen, und wesentlich bedingt durch den chemischen Bau des Kations.

[1]) Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg **1912**, 305, 1055. Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. S. 92ff. Leipzig 1923/24. Siehe auch Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Chem. **123**, 460. 1926. Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Chem. **131**, 33ff. 1927.

Betrachtet man das Stärkeverhältnis der vier propylierten Amine bzw. Ammoniumbasen in wässerigen Lösungen, so findet man gewisse Ähnlichkeiten in dem Verhalten der freien Basen und der Elektrolytnatur ihrer Salze.

Die Dissoziationskonstanten $K = 100\,k$ der freien Basen in Wasser sind nach G. BREDIG (1894) die folgenden:

| $t = 25°$ | $N(C_3H_7)H_2$ | $N(C_3H_7)_2H$ | $N(C_3H_7)_3$ | $N(C_3H_7)_4OH$ |
|---|---|---|---|---|
| $100\,K =$ | 0·047 | 0·102 | 0·055 | sehr gross (ähnlich $NaOH$). |

Die mono- und tripropylierte Base sind nahezu gleich stark, die dipropylierte nimmt eine andere Stellung ein. Oben sahen wir, dass die Salze der mono- und tripropylierten Base nahezu gleich stark, aber verschieden von dem Salz der dipropylierten Base waren; die Dissoziationskonstante der tetraalkylierten freien Base, sowie der Dissoziationsgrad ihres Salzes sind übereinstimmend sehr gross. Bei der Messung der Dissoziationskonstante handelt es sich wesentlich um die Additionstendenz eines Protons $H^+$ an die neutrale Molekel: $N(R)_3 + H^+ \rightleftarrows N(R)_3H^+$. Bei der obigen Messung der Leitfähigkeit in Äthylenchlorid liegt ein „Salz" vom Typus $N(R)_3 . HOC_6H_2(NO_2)_3$ vor. Nach der Farbe der festen Salze zu urteilen (blassgelb), ist der Kristallbau nicht eindeutig durch Ionengitter (mit Pikrinsäureionen) charakterisiert[1]). Die Verbindung kann daher nicht eindeutig heteropolar sein, sondern ist als kovalent oder semipolar bzw. potentiell polar anzusehen. Lässt man diese Annahme gelten, dann ist der Ionisierungsvorgang in Äthylenchlorid in eine Parallele zu bringen mit der Bildung der Basen aus den freien Aminen in Wasser. Hier kommt das Proton $H^+$ von der Ionendissoziation des Wassers her, bei den Pikraten (oder Molekularverbindungen der Pikrinsäure mit denselben Aminen) findet in der Lösung ein Protonenübertritt von der Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$ her statt.

Geben wir den Pikrinsäureverbindungen die allgemeine Formel $R_1R_2R_3N . HOC_6H_2(NO_2)_3$, so liesse sich der Vorgang der Ionenspaltung folgendermassen symbolisieren:

$$\underset{\text{fest}}{[R_1R_2R_3N . HOC_6H_2(NO_2)_3]} \xrightarrow[\text{geschmolzen}]{\text{in Lösung oder}} R_1R_2R_3N . \overset{+}{H} | \overset{-}{O}C_6H_2(NO_2)_3 \rightleftarrows \underset{\text{Ammoniumion}}{R_1R_2R_3N\overset{+}{H}} + \underset{\text{Pikration}}{\overset{-}{O}C_6H_2(NO_2)_3}.$$

[1]) Neben den Farbunterschieden zwischen den Pikraten der tetraalkylierten Basen und der mono-, di- und trialkylierten fällt noch die niedrige Schmelztemperatur auf; gilt ein hoher Schmelzpunkt als Kennzeichen von „Salzen" mit Ionengitterstruktur, so scheiden die Salze $R_1R_2R_3N . HOC_6H_2(NO_2)_3$ wegen ihres Schmelzpunktes $t < 100°$ bis $150°$ aus.

Die Bildung der Kationen des Ammoniums erscheint hiernach als eine intramolekulare Protonaddition, wobei die Pikrinsäure der Protonenspender ist.

Dass die Verhältnisse tatsächlich in der Lösung des „Isolators“ $C_2H_4Cl_2$ und im geschmolzenen Zustand der Pikrate sich ähnlich gestalten, andererseits aber dieselben Beziehungen uns zwischen den freien Aminen in Wasser entgegentreten, sei sogleich veranschaulicht:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| In $H_2O$: Amin | $C_3H_7NH_2 <$ | $N(C_3H_7)_3 <$ | $N(C_3H_7)_2H <$ | $N(C_3H_7)_4$ in Wasser |
| $t = 25°$. $100\,K =$ | 0·047 | 0·055 | 0·102 | sehr gross (Bredig, 1894) |
| Geschmolzenes Pikrat $\lambda^{150} =$ | 1·311 | 1·352 | 2·484 | 5·189 (Walden, Ulich u. Birr, 1927). |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| In $H_2O$: Amin | iso-$C_5H_{11}NH_2 >$ | $N(C_5H_{11})_3 <$ | $N(C_5H_{11})_2H <$ | $N(C_5H_{11})_4$ — |
| $100\,K =$ | 0·050 | (0·026) | 0·096 (Bredig) | |
| Pikrat, geschmolzen bei $t = 150°$ $\lambda =$ | 0·888 | 0·546 | 1·390 | 3·099 (Walden, Ulich, Birr). |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| In $H_2O$: Amin | $C_2H_5NH_2 <$ | $(C_2H_5)_3N <$ | $(C_2H_5)_2NH <$ | $(C_2H_5)N_4$ — |
| $100\,K =$ | 0·056 | 0·064 | 0·126 | sehr gross (Bredig) |
| Pikrat, geschmolzen, $t = 150°$ $\lambda =$ | 1·67 | 1·88 | 3·117 | $>5$ (Walden, Ulich, Birr). |

Augenscheinlich wirken bei den freien Aminen (für die $K$-Werte in Wasser) und bei den geschmolzenen Pikraten (für die $\lambda$-Werte) ähnliche oder gleiche Faktoren, um den Sinn der Grössen $K$ und $\lambda$ zu richten (man vgl. z. B. die Umkehr beim Isoamylamin). Die Gleichsinnigkeit der Abstufung erhält sich auch in den Zahlenwerten, indem z. B. in den Reihen von Äthyl zu Propyl sowohl die $K$-Werte als auch $\lambda$ abnehmen:

| In $C_2H_4Cl_2$ gelöst, Pikrate, $v = 10000$ | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_3H_7NH_2 <$ | $(C_3H_7)_3N >$ | $(C_3H_7)_2NH <$ | $(C_3H_7)_4N$ |
| $\lambda =$ | 1·235 | 1·410 | 0·864 | 45·54 |
| | $C_2H_5NH_2$ | $(C_2H_5)_3N >$ | $(C_2H_5)_2NH <$ | $(C_2H_5)_4N$ |
| $\lambda =$ | — | 1·347 | 0·815 | 48·92. |

Ein gemeinsames Verhalten besteht zwischen mono- und trialkylierten Aminbasen sowohl in Wasser als auch in geschmolzenen Pikraten und in der Äthylenchloridlösung der Pikrate: sie besitzen nahezu die gleiche elektrochemische Tendenz zur Kationenbildung. Die dialkylierten Aminbasen zeigen ein weniger regelmässiges Verhalten in den Äthylenchloridlösungen, indem die Konzentrationsänderungen eine Vertauschung der Reihenfolge der $\lambda$-Werte von mono- zu di- zu trialkylierten Aminen zu bewirken scheinen. Im allgemeinen dürfte aber (bei $v = 10000$ und $t = 25°$) die

dialkylierte Aminbase in der Ionisierungstendenz den mono- und trialkylierten nachstehen, d. h. die umgekehrte Reihenfolge aufweisen, wie in den geschmolzenen Pikraten und in wässerigen Lösungen der freien Basen. Möglicherweise spielt neben den gewählten Verdünnungen (in $C_2H_4Cl_2$) auch der symmetrische Bau der dialkylierten Amine eine Rolle.

Analoge Betrachtungen sind anwendbar auch auf die Salze $R_1R_2R_3N.HX$, wo $X = Cl$, $Br$, Jod und ähnliches ist. Je nach der Elektroaffinität der negativen Reste $X$ wird die Protonenloslösung aus $HX \rightarrow H^+ + X^-$ mehr oder weniger leicht sich vollziehen, und andererseits — je nach der Natur und dem Bau des Amins — wird mehr oder weniger leicht die Addition dieses Protons $H^+$ an das Amin und die Kationenbildung $R_1R_2R_3NH^+$ eintreten, z. B.

| In $C_2H_4Cl_2$ | $(C_2H_5)_3N.HOC_6H_2(NO_2)_3$ | $N(C_2H_5)_4Cl$ | $(C_2H_5)_3N.HCl$ | $(C_2H_5)_2NH.HCl$ |
|---|---|---|---|---|
| $v = 10000$, $\lambda =$ | 1·347 | 36·99 | 0·495 | $\gtrsim 0$ (unmessbar klein!) |

In den Kohlenwasserstoffen sowie in Aceton ist die Tendenz zur Anionenbildung (gemessen durch die Leitfähigkeit) in den Salzen $R_1R_2R_3N.HX$ ansteigend von $X = Cl < Br < J$. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Lithiumsalze $LiX$ sich ähnlich den unvollständig alkylierten Ammoniumsalzen verhalten. So z. B. hat das typische binäre „starke“ Salz Lithiumchlorid $LiCl$ in Acetonlösungen (nach SÊRKOV) die folgenden $\lambda$-Werte:

| | | $v$ | $\lambda$ | | $v$ | $\lambda$ | | $v$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t = 25°$. | $LiCl$ | 50 | 5·4 | $(C_2H_5)_2NH.HCl$ | — | — | iso-$C_4H_9NH_2.HCl$ | — | — |
| | | 400 | 15·3 | | 660 | 12·4 | | 351 | 9·98 |

Die Pikrate hingegen weisen folgende $\lambda$-Werte auf (WALDEN, ULICH, BUSCH 1926):

| | | $v$ | $\lambda$ | | $v$ | $\lambda$ | | $v$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t = 25°$. | $Li$-Pikr. | 500 | (85) | $(C_2H_5)_2NH$.Pikr. | 500 | (97) | iso-$C_4H_9NH_2$.Pikr. | 500 | 96·7 |
| | | 2000 | 116·4 | | 2000 | 133·3 | | 2000 | 133·4 |

Andererseits (nach SÊRKOV):

| | $v$ | $\lambda$ | | $v$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $LiBr$ | 500 | 64·5 | $LiJ$ | 500 | 130·1 |
| | 2000 | 95·7 | | 2000 | 150·8. |

Benutzen wir die von uns berechneten Ionenbeweglichkeiten[1]), um die Grenzwerte $\lambda_\infty$ zu bilden, so können wir für die Verdünnungen

[1]) Z. physikal. Chem. **123**, 468. 1926.

$v \sim 500$ bei 25° die nachstehenden Vergleichswerte für $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ in Acetonlösungen ableiten:

| $LiCl$ | $(C_2H_5)_2NH.HCl$ | $LiBr$ | $Li$-Pikrat |
|---|---|---|---|
| $\alpha_{400} = 0.087$ | $\alpha_{660} = 0.063$ | $\alpha_{500} = 0.349$ | $\alpha_{500} = 0.548$ |

| $(C_2H_5)_2NH.HOC_6H_2(NO_2)_3$ | $LiJ$ | $(C_2H_5)_4N.J$ |
|---|---|---|
| $\alpha_{500} = 0.552$ | $\alpha_{500} = 0.697$ | $\alpha_{500} = 0.725$. |

Augenscheinlich liegen hier für dieselben Kationen $Li^+$ und $(C_2H_5)_2NH_2^+$ je nach der Natur des Anions (ob $Cl^-$ bzw. $Br^-$ und $J^-$, oder $C_6H_2(NO_2)_3O^-$) ganz verschiedene Ionisierungstendenzen vor. Die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ steigen von $Cl > Br > J$ in $LiX$, dabei ist $LiCl$ im Verhalten ähnlich dem dialkylierten Ammoniumchlorid $(C_2H_5)_2NH.HCl$ (ebenso gleichen die Pikrate einander), und diese Salze des Diäthylammoniums hatten wir vorhin als schwache Salze gekennzeichnet.

Legt man einen Querschnitt durch die Schar der Lösungsmittel, indem man den Vergleich der in Frage stehenden Salze von wässerigen bis zu den Lösungen in Äthylenchlorid durchführt, so erhält man das folgende Bild ($t = 25°$) für die klassischen Dissoziationsgrade:

| Salze | Lösungsmittel Wasser $v = 1024$ | Lösungsmittel Äthylalkohol $v = 1000$ | Lösungsmittel Aceton $v = 2000$ | Lösungsmittel Äthylenchlorid $v = 10000$ |
|---|---|---|---|---|
| $LiCl$ . . . . . . | $\alpha = 0.981$ (Washburn) | 0.85 (Goldschmidt) | 0.193 | (unlösl.) |
| $N(C_2H_5)_4Cl$ . . | $\alpha = 0.972$ (Bredig) | 0.83 | 0.827 | 0.535 |
| $N(C_2H_5)_2H_2Cl$ | $\alpha = 0.976$ (Bredig) | 0.824 | 0.101 | praktisch Null |

Gewöhnlich werden, auf Grund des Verhaltens in wässerigen Lösungen (und, wie ersichtlich, auch in alkoholischen), die tabellierten drei Salze als typische, binäre und starke Salze angesehen, welche als „gleich stark dissoziiert" angesprochen werden[1]). Oder in moderner Ausdrucksweise: „Als vollständig dissoziiert können wir noch immer die meisten Salze ansehen, selbst in nichtwässerigen Lösungen[2])".

Aus der obigen Tabelle erkennen wir unschwer, dass die landläufigen Ansichten nicht ganz den Tatsachen entsprechen, insofern

[1]) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie. 8. Aufl. S. 389, 417. 1921.

[2]) E. Schreiner, Z. physikal. Chem. 111, 427. 1924.

sie nur einer besonderen Klasse von Lösungsmitteln, namentlich den hydroxylhaltigen, angepasst sind. Das tetraalkylierte Ammoniumchlorid $(C_2H_5)_4NCl$ ist ein „starkes" Salz in allen ionisierenden Medien, das di- (bzw. mono- und tri-) alkylierte $(C_2H_5)_2NH.HCl$ ist ein schwaches Salz, welches durch spezifische Ionisierungsmittel das Verhalten von starkem Salz erwirbt. Hierbei ist hervorzuheben, dass die beiden Lösungsmittel Alkohol-Aceton, zwischen denen die Grenzlinie liegt, nicht so sehr durch ihre Dielektrizitätskonstanten (DK = 24 für $C_2H_5OH$, bzw. 21 für Aceton) unterschieden sind, sondern verschiedenen chemischen Typen angehören.

Kurz zusammengefasst: Wie man mit Hilfe eines typischen binären Salzes $[N(C_2H_5)_4J$, Walden 1905] die zahlreichen Lösungsmittel in stark ionisierende, mässig und schwach ionisierende durch die Leitfähigkeitsmessungen $\left(\text{bzw. durch } \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)$ gliedern kann, so kann konduktometrisch die grosse Schar der typischen binären Salze durch einige wenige charakteristische Lösungsmittel (in der gleichen Weise durch die $\alpha$-Werte) in Fraktionen von starken (weitgehend dissoziierten bzw. leicht dissoziierenden) und schwachen bzw. mittelstarken (wenig dissoziierten und schwer dissoziierbaren) Salzen geschieden werden (Walden, seit 1912). Zu solchen schwachen Salzen — auf Grund der $\alpha$-Werte in Aceton und anderen — gehören die di-, mono- und trialkylierten Ammoniumchloride, sowie Lithiumchlorid; das Lithiumbromid und -pikrat sowie die Pikrate der ebengenannten Amine gehören zu den mittelstarken Salzen; die Gruppe der starken binären Salze umfasst Lithiumjodid, die Salze der tetraalkylierten Ammoniumbasen usw.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass diese Scheidung der binären typischen Salze in Gruppen von verschiedener „Stärke" auch aus dem ganz verschiedenen Verhalten dieser Salzschar gegenüber der Dielektrizitätskonstante in verschiedenen Lösungsmitteln sich zwangsläufig ergibt. So z. B. wiesen in Aceton, Benzonitril, *o*-Nitrotoluol und Cyanessigsäuremethylester die Salze des tetraalkylierten Ammoniums die für starke Salze theoretisch von Debye und Hückel geforderte starke Abnahme der DK auf, während die Chloride der di- und trialkylierten Amine praktisch keine Erniedrigung oder aber eine Zunahme der DK des Lösungsmittels ergaben[1]).

[1]) Walden und Werner, Z. physikal. Chem. **124**, 405. 1926.

### Regelmässigkeiten der Grenzwerte des Leitvermögens und der Ionenbeweglichkeiten.

Noch vor etwa zehn Jahren konnten F. Kohlrausch und L. Holborn hinsichtlich der Grenzwerte $\lambda_\infty$ von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungen folgendes Urteil fällen: „Selten gelangt man zu einem Grenzwert. Das Gesetz für die unabhängige Beweglichkeit der Ionen ist nur angenähert oder gar nicht erfüllt“[1]). Ohne in die Prüfung des Grades der Berechtigung dieses Urteils einzutreten, sei nur chronologisch angeführt, dass folgende experimentelle Belege für die Gültigkeit des Kohlrauschschen Gesetzes vorliegen: in Acetonitril[2]) (1905), in Epichlorhydrin[2]) (1905), in Ammoniak[3]) (1905 bzw. 1913), in Pyridin[4]) (1907), in Schwefeldioxyd[5]) (1907), in Äthylalkohol[6]) (1908), in Methylalkohol[7]) (1925), in Aceton[8]) (1926).

### Kohlrauschs Gesetz von der „unabhängigen Wanderung der Ionen“.

Eine günstige Gelegenheit zur Prüfung dieses Gesetzes von der Additivität des Leitvermögens auch in Lösungsmitteln vom Typus des Äthylenchlorids, d. h. eines sogenannten Isolators, boten die vorhin auf die Grenzverdünnung $v = \infty$ extrapolierten $\lambda_\infty$-Werte dar. Wir lassen die Werte in übersichtlicher Anordnung folgen.

Tabelle 24. Gültigkeit des Kohlrauschschen Gesetzes.

| | Pikrat⁻ | | Jodid⁻ | | Perchlorat⁻ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\Delta = 9.7$ (Pikrat⁻–Perchlorat⁻) | | | |
| Tetraäthylammonium⁺ | 71·3 | | 76·4 | | 81·0 | |
| | | $\Delta = 5.1$ | | $\Delta = 4.6$ | | |
| $\Delta = 9.2$ | | | $\Delta = 9.1$ | | | $\Delta = 9.2$ |
| Tetrapropylammonium⁺ | 62·1 | | 67·3 | | 71·8 | |
| | | $\Delta = 5.2$ | | $\Delta = 4.5$ | | |
| $\Delta = 8.1$ | | | | | | $\Delta = 8.2$ |
| Tetraisoamylammonium⁺ | 54·0 | | — | | 63·6 | |
| | | | $\Delta = 9.6$ (Pikrat⁻–Perchlorat⁻) | | | |

1) Das Leitvermögen der Elektrolyte. 2. Aufl. S. 110. 1916. 2) Walden, Z. physikal. Chem. **54**, 185, 216. 1905. 3) Franklin und Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **27**, 219. 1905. Kraus und Bray, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1368. 1913. 4) Dutoit und Ottiker, Diss. Lausanne 1907. 5) Gyr, Diss. Lausanne 1907. 6) Dutoit und Rappeport, J. chim. phys. **6**, 547. 1908. 7) Frazer und Hartley, Proc. Royal Soc., London A **109**, 362. 1925. 8) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Chem. **123**, 465. 1926.

Aus der Tabelle ist es ersichtlich, dass auch hier eine durchaus befriedigende Erfüllung jenes Gesetzes zu verzeichnen ist. Wenn man die chemische Natur des Lösungsmittels sowie seine geringe Dielektrizitätskonstante (DK = 10) in Betracht zieht, so liegt hier ein besonders interessantes Versuchsmaterial vor, das neben den vorhin genannten Fällen die Gültigkeit des Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen" im Bereiche der verschiedenartigen Lösungsmittel, beginnend mit Wasser, abschliessend mit Halogenkohlenwasserstoffen dartut und zugleich hochkomplexe Ionen umschliesst.

Eine anders geartete Regelmässigkeit für die Grenzwerte $\lambda_\infty$ in nichtwässerigen Lösungsmitteln betrifft den Zusammenhang zwischen den Zahlenwerten von $\lambda_\infty$ und den Viscositäten $\eta$ der betreffenden Solventien.

Diesen Zusammenhang hat P. Walden[1]) 1906 in die allgemeine empirische Formulierung gebracht, dass bei Anwendung eines geeigneten Elektrolyten [$N(C_2H_5)_4J$ war gewählt] „das Produkt aus der inneren Reibung und dem Grenzwert der Leitfähigkeit von der Natur des Solvens und von der Temperatur unabhängig" ist, also

$$\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{d\,(\lambda_\infty \cdot \eta_\infty)}{d\vartheta} = 0.$$

Es möge daran erinnert werden, dass dieser Zusammenhang seinerzeit keineswegs so selbstverständlich war, wie es heute gelegentlich angenommen wird. Noch 1903 musste R. Abegg eingestehen, dass die „Beweglichkeit (der Ionen) in ganz unbekannter Weise mit der Natur des Lösungsmittels zusammenhängt", und seinerseits schrieb 1905 H. Jahn[2]) warnend, dass „zu weitgehende Analogien zwischen dem Leitvermögen einer Lösung und ihrer Fluidität von vornherein nicht zu erwarten sind, da es sich bei dem ersteren um die Bewegungshindernisse handelt, welche die Ionen innerhalb der Flüssigkeit finden, bei der letzteren hingegen um die Bewegungshindernisse, die der gesamten Flüssigkeitsmasse entgegenstehen." Weder theoretisch noch experimentell ist bei diesen führenden Elektrochemikern die Anwendbarkeit des sogenannten Stokesschen Gesetzes auf die Ionen diskutabel.

Die Weiterführung der experimentellen Prüfung der obigen Regel zeigte nun, dass ihre Gültigkeit um so allgemeiner — auch in wässerigen

[1]) Walden, Z. physikal. Chem. 55, 249. 1906. [2]) H. Jahn, Grundriss der Elektrochemie. S. 95.

Lösungen anwendbar — wird, je grösser die beiden Salzionen sind; so fügten sich z. B. Triamylammoniumpikrat[1]) und Piperidoniumpikrat[1]) sowohl in wässerigen als auch in zahlreichen nichtwässerigen Lösungen der Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ ein. Als dann eine Durchmusterung des ganzen Beobachtungsmaterials ergab, dass bei grossen organischen Ionen die Grenzwerte der Leitfähigkeiten, z. B. in Alkohol und Wasser (bei 25°), tatsächlich im umgekehrten Verhältnis der Viscositäten dieser Medien stehen[2]), ergab sich zwangsläufig der Weg, die genaue Prüfung der Regel experimentell durch Präzisionsmessungen an geeigneten, tunlichst grossionigen Salzen durchzuführen, beginnend mit wässerigen Lösungen[3]).

Die in dieser Abhandlung mitgeteilten Zahlenwerte für $\lambda_\infty$ gaben nun eine weitere Unterlage für die Gültigkeitsprüfung dieser Regel, sowohl unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses als auch im Hinblick auf den besonderen chemischen Charakter des Lösungsmittels. Als Elektrolyt diente Tetraäthylammoniumpikrat, das bereits in unseren früheren Untersuchungen das Normalsalz gewesen

Tabelle 25. Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4.[OC_6H_2(NO_2)_3$

| Solvens | $t^0$ | $\Lambda_\infty$ | $\eta$ | $\Lambda_\infty \cdot \eta$ |
|---|---|---|---|---|
| Wasser[8]) . . . . . . . | 0 | 31·2 | 0·01796[4]) | 0·560 |
| | 18 | 53·3 | 0·01056 | 0·563 |
| | 100 | 197 | 0·00284 | 0·560 |
| Methylalkokol[9]) . . | 0 | 72·5 | 0·00792 | 0·574 |
| | 25 | 102·9 | 0·00546[5]) | 0·562 |
| | 56 | 153·4 | 0·00371[6]) | 0·569 |
| Äthylalkohol[9]) . . . | 0 | 32.0 | 0·01773[4]) | 0·567 |
| | 25 | 51·5 | 0.01096[7]) | 0·565 |
| | 56 | 88·7 | 0·006355 | 0·564 |
| Aceton[10]) . . . . . . | 0 | 141·4 | 0·003962 | 0·560 |
| | 25 | 177·5 | 0·003158 | 0·561 |
| | 50 | 218·6 | 0·002559 | 0·559 |
| Äthylenchlorid . . . | 0 | 49·4 | 0·011328 | 0·560 |
| | 25 | 71·3 | 0·007853 | 0·560 |
| | 50 | 95·2 | 0·005844 | 0·556 |
| | | | Im Mittel: | **0·563** |

[1]) WALDEN, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg **1913**, 567, 572. [2]) WALDEN, Leitvermögen der Lösungen, I. Teil. S. 352ff. Leipzig 1923/24. [3]) WALDEN und ULICH, Z. physikal. Chem. **106**, 49. 1923. **107**, 219. 1923. [4]) BRINGHAM und WHITE, Sc. Papers, Bur. Stand., Nr. 298. 1917. [5]) LEWIS, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 626. 1925. [6]) VÖLLMER. 1894. [7]) Vgl. auch J. Chem. Soc. London **1928**, 1919: $\eta^{25} = 0{\cdot}01065$ bis 0·01108. [8]) WALDEN und ULICH, Z. physikal. Chem. **106**, 77. 1923. [9]) WALDEN, ULICH und LAUN, Z. physikal. Chem. 114, 295. 1924. [10]) WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Chem. **123**, 429. 1926.

war. Gleichzeitig haben wir noch die Neuberechnung des Produkts $\lambda_\infty \cdot \eta$ auch für die anderen Lösungsmittel vorgenommen, indem die früher benutzten Werte für die Viscositäten $\eta$ durch zuverlässigere ersetzt worden sind (vgl. Tabelle 25).

Prüfung der WALDENschen Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ in Äthylenchlorid.

Als Mittelwert in den fünf verschiedenen Lösungsmitteln für das Temperaturintervall 0° bis 100° aus fünfzehn verschiedenen Einzelwerten mit $\lambda_\infty = 31{\cdot}2$ bis $218{\cdot}6$ ergibt sich

$$\lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}563.$$

Seinerzeit war schon gezeigt worden[1]), dass dieses Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta = K$ zerlegbar ist gemäss den Gleichungen

$$\lambda_\infty \cdot \eta = l_K \cdot \eta + l_{An} \cdot \eta, \quad \text{und} \quad l_K \cdot \eta = k_1, \quad \text{bzw.} \quad l_{An} \cdot \eta = k_2,$$
$$\text{bzw.} \quad K = k_1 + k_2.$$

Alsdann war aus den Grenzleitfähigkeiten[2]) $\lambda_\infty$ von Tetraäthylammonium- und Kaliumpikrat in Wasser die Ionenbeweglichkeit des Pikrations

$$C_6H_2(NO_2)_3O^- \quad l_{An}^{18} = 25{\cdot}3,$$

bzw. des Tetraäthylammoniumions

$$N(C_2H_5)_4^+ \quad l_K^{18} = 28{\cdot}0$$

gefunden worden.

Das Produkt $l \cdot \eta$ aus Ionenbeweglichkeit und Wasserviscosität ergab nun experimentell für das Kation

$$N(C_2H_5)_4^+ \quad l_K^{18} \cdot \eta = 28{\cdot}0 \cdot 0{\cdot}01056 = \mathbf{0{\cdot}296} = k_1,$$

bzw. für das Anion

$$C_6H_2(NO_2)_3O^- \quad l_{An}^{18} \cdot \eta = 25{\cdot}3 \cdot 0{\cdot}01056 = \mathbf{0{\cdot}267} = k_2.$$

Die Summe beider muss die Konstante $K$ ergeben:

$$K = (k_1 + k_2) = \lambda_\infty \cdot \eta = \mathbf{0{\cdot}563} \quad \text{bzw.} \quad (k_1 + k_2) = (0{\cdot}296 + 0{\cdot}267) = \mathbf{0{\cdot}563}.$$

Machen wir nun weiter die Annahme, dass das grosse organische Anion $C_6H_2(NO_2)_3O^-$, das bereits seine Aussenelektronenschale durch ein Elektron ergänzt hat, keine Neigung zu einer Solvatation zeigt, demnach in den verschiedenen Lösungsmitteln sich möglichst einfach und gleichartig verhalten wird, so können wir dasselbe zur

[1]) WALDEN, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **113**, 113. 1920. Siehe auch Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. S. 185. Leipzig 1923. [2]) WALDEN und ULICH, Z. physikal. Chem. **106**, 89. 1923. **107**, 220. 1923.

Grundlage aller weiteren Berechnungen setzen, bzw. für die Ableitung der Ionenbeweglichkeit des Pikrations ganz allgemein das Produkt

$$l_{Pi}^t \cdot \eta^t = 0{\cdot}267 = \text{const}$$

verwenden, indem

$$l_{Pi}^t = \frac{0{\cdot}267}{\eta^t}$$

ist. Für das Kation $N(C_2H_5)_4^+$ ist dann die Beweglichkeit unmittelbar gegeben durch die experimentell gefundene Grenzleitfähigkeit $\lambda_\infty$ des Salzes, vermindert um die berechnete Ionenbeweglichkeit $l_{Pi}$

$$l_{N(C_2H_5)_4^+} = (\lambda_\infty - l_{Pi}).$$

Andererseits ermöglicht sich eine rechnerische Ermittlung dieses Wertes aus der Gleichung

$$l_{N(C_2H_5)_4^+} = \frac{0{\cdot}296}{\eta}.$$

Die folgende Tabelle bringt die Zahlenwerte der nach beiden Verfahren ermittelten Ionenbeweglichkeiten des Kations $N(C_2H_5)_4^+$, ausgehend von der Beziehung $l_{Pi} \cdot \eta = 0{\cdot}267 = \text{const}$ für das Pikration.

Tabelle 26.

| Lösungsmittel | $t^\circ$ | $\eta_\infty$ | Pikrinsäureion $l_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{\eta}$ | Grenzwert $\lambda_\infty$ gef. (Tab. 25) | Kation $l_K = (\lambda_\infty - l_{Pi})$ | Kation ber. $l'_K = \frac{0{\cdot}296}{\eta}$ | Grenzwert $\lambda'_\infty$ ber. $= l_{Pi} + l'_K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser. . . . . | 18 | 0·01056 | 25·3 | 53·2 ± 0·2 | 28·0 | 28·0 | 53·3 |
| Methylalkohol | 25 | 0·00546 | 48·9 | 102·9 | 54·0 | 54·1 | 103·0 |
| Äthylalkohol . | 25 | 0·01096 | 24·4 | 51·5 | 27·1 | 27·0 | 51·4 |
| Aceton. . . . . | 25 | 0·003158 | 84·5 | 177·5 | 93·0 | 93·7 | 178·2 |
| Äthylenchlorid | 25 | 0·007853 | 34·0 | 71·3 | 37·3 | 37·6 | 71·6 |

Die Übereinstimmung der beiden Zahlenreihen für $l_K$ (aus dem Grenzwert $\lambda_\infty$) und $l'_K$ $\left(\text{aus der Gleichung } \frac{0{\cdot}267}{\eta}\right)$ ist befriedigend. Dann haben wir noch den Grenzwert $\lambda_\infty$ gef. mit dem Grenzwert $\lambda'_\infty$ ber. verglichen; der letztere ist insofern bemerkenswert, als er unter der Annahme der Gültigkeit der Regel resultiert:

$$\lambda'_\infty = \frac{0{\cdot}296}{\eta} + \frac{0{\cdot}267}{\eta}.$$

Wir berechnen nunmehr die Ionenbeweglichkeiten auch für die anderen Salze, die in Äthylenchlorid untersucht wurden, indem wir

für das Pikration $l_{Pi} = 34{\cdot}0$ als Grundlage $\left(\text{gemäss } l_{Pi} = \frac{0{\cdot}267}{\eta}\right)$ setzen ($t = 25°$).

Tabelle 27.

a) Anionenbeweglichkeiten.

| Lösungsmittel | Pikration | Chlorion | Jodion | Perchlorat-ion $ClO_4^-$ | Nitration $NO_3^-$ | Bromion |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Äthylenchlorid . . | 34·0 | 31·8 | 39·1 | 43·1 | — | — |
| Aceton[1] . . . . . . | 84·5 | 105·1 | 116·0 | 116·0 | — | — |
| Äthylalkohol[2]. . . | 24·4 | 21·2 | 26·4 | — | 25·8 | — |
| Methylalkohol[2][3] . | 48·9 | 51·0 | 61·0 | 69·1 | 60·7 | 55·5 |
| | (— | 51·3 | 61·0 | 69·4 | 60·8 | 55·5)[3] |

b) Kationenbeweglichkeiten.

| Lösungsmittel | $N(C_2H_5)_4^+$ | $N(CH_3)_4^+$ | $N(C_3H_7)_4^+$ | $N(C_5H_{11})_4^+$ | $K^+$ | $Na^+$ | $Li^+$ | $H^+$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Äthylenchlorid | 37·3 | 40·9 | 28·1 | 20·0 | — | — | — | — |
| Aceton . . . . . | 93·0 | 102·5 | 72·1 | — | 69·6 | 68·6 | 70·5 | — |
| Äthylalkohol . | 27·0 | 29·5 | — | — | 24·5 | 22·3 | 17·8 | 62·8 |
| Methylalkohol | 54·1 | 66 | — | — | 53·9 | 46·0 | 39·9 | 142·5 |
| | (— | — | — | — | 53·8 | 45·7 | 39·6 | 142·2) |

Im Anschluss an das Äthylenchlorid sind nun auch nach demselben Grundsatz, von dem Pikrinsäureion ausgehend, die Beweglichkeiten in den drei anderen Medien neu berechnet worden (Walden), wobei als Grundlagen die Grenzleitfähigkeiten $\lambda_\infty$ unserer Untersuchungen in Aceton[1]), in Äthyl- und Methylalkohol[2]) sowie in Methylalkohol die Präzisionsmessungen von Frazer und Hartley[3]) dienten. Ein besonderes Interesse beanspruchen die Beweglichkeiten in Methylalkohol, da hier die nach zwei ganz verschiedenen Methoden gewonnenen Werte miteinander verglichen werden können. Wir gehen aus von den Grenzwerten $\lambda_\infty^{25} = 103$ für Tetraäthylammoniumpikrat[4]) und $\lambda_\infty^{25} = 95$ für Natriumpikrat (nach Goldschmidts Messungen extrapoliert mit $\sqrt{C}$). Für das Pikration setzen wir $l_{Pi} \cdot \eta = \text{const} = 0{\cdot}267$. Da für Methylalkohol $\eta^{25} = 0{\cdot}00546$, so wird $l_{Pi} = 48{\cdot}9$. Alsdann ist das Kation $l_{N(C_2H_5)_4^+} = (103 - 48{\cdot}9) = 54{\cdot}1$, und $Na^+ = (95 - 48{\cdot}9)$

[1]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Chem. **123**, 429. 1926. [2]) Walden, Ulich und Laun, Z. physikal. Chem. **114**, 275. 1925. [3]) Frazer und Hartley, Proc. Royal Soc. London **109**, 351. 1925. [4]) Walden, Ulich und Laun, loc. cit.

$= 46{\cdot}1$, oder rund 46. Mit diesem Wert für die Beweglichkeit des $Na$-Ions können wir nun aus allen Grenzwerten der Natriumsalze die Anionen berechnen, sowie von diesen rückwärts zu den Kationen ($K^+$, $Li^+$ usw.) gelangen, indem wir die vorhandenen Grenzwerte (insbesondere nach den Messungen von FRAZER und HARTLEY, loc. cit.) benutzen. In Klammern haben wir die von FRAZER und HARTLEY abgeleiteten Beweglichkeiten beigefügt: diese Forscher gingen ihrerseits von der Überführungszahl $n$ der Salzsäure in Methylalkohol aus ($n_H = 0{\cdot}735$ und $\lambda_\infty = 193{\cdot}5$ waren für $HCl$ ermittelt worden). Der Vergleich beider Serien von Ionenbeweglichkeiten zeigt eine durchaus befriedigende Übereinstimmung, und diese dient also wechselseitig als eine Stütze für die $l$-Werte.

## Zusammenfassung.

1. Es werden die Resultate genauer Leitfähigkeitsmessungen in Äthylenchlorid, die sich bis in sehr hohe Verdünnungen erstreckten ($v \simeq 400000$ Liter/Mol), mitgeteilt. Untersucht sind folgende Salze: Bei 0°, 25° und 50° Tetraäthylammoniumpikrat, bei 25° Tetraäthylammoniumchlorid, -perchlorat, -jodid, Tetramethylammoniumpikrat, Tetrapropylammoniumpikrat, -perchlorat, -jodid, Tetraisoamylammoniumpikrat, -perchlorat, Triäthylammoniumpikrat, -chlorid, Diäthylammoniumpikrat, -chlorid, Tripropylammoniumpikrat, Dipropylammoniumpikrat und Monopropylammoniumpikrat.

2. Die Messungen sind nach der in einer früheren Abhandlung (loc. cit.) beschriebenen Methode gemacht. Dichtemessungen an Salzen und Solvens, sowie Viscositätsmessungen sind zur Ergänzung ausgeführt.

3. Die Leitfähigkeitswerte sind in Fig. 1 und 2 und in Tabelle 17 in übersichtlicher Form zusammengestellt. Es wird gezeigt, dass das KOHLRAUSCH-DEBYE-HÜCKELsche Quadratwurzelgesetz in Äthylenchlorid für hohe Verdünnungen gültig ist. Ferner wird gezeigt, dass die untere Gültigkeitsgrenze dieses Gesetzes mit abnehmender DK der Medien nach der WALDENschen Formel $\varepsilon\sqrt[3]{v} = \text{const}$ in immer höhere Verdünnungen vorrückt.

4. Es wird gezeigt, dass der Salzcharakter einen ganz bedeutenden Einfluss auf die Zahlenwerte der Leitfähigkeit $\lambda_v$ und damit auf den klassischen Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ hat. Obwohl vom gleichen Typus der binären (und in Wasser starken) Salze, sind die tetraalkylierten

Ammoniumsalze gänzlich verschieden von den mono-, di- und trialkylierten, die ersteren werden als „starke“ Salze den anderen als „schwachen“ Salzen gegenübergestellt. Bei den „starken“ Salzen nimmt der Dissoziationsgrad $\alpha$ zu von dem Kation

$$N(CH_3)_4^+ < N(C_2H_5)_4^+ < N(C_3H_7)_4^+ < N(C_5H_{11})_4^+.$$

5. Es werden Betrachtungen über die Ursachen der verschiedenen Dissoziationstendenz der mono-, di- und trialkylierten Ammoniumsalze im Gegensatz zu den tetraalkylierten angestellt und die Verhältnisse zwischen den freien Aminbasen in wässerigen Lösungen und den Pikraten dieser Basen im Schmelzfluss besprochen.

6. Mit Hilfe der extrapolierten Grenzleitfähigkeiten $\lambda_\infty$ wird an neun Salzen die Anwendbarkeit des Gesetzes von KOHLRAUSCH über die Additivität der Leitfähigkeiten geprüft, es ergibt sich eine vollständige Gültigkeit dieses Gesetzes auch für hochmolekulare binäre Salze in Äthylenchlorid.

7. Die allgemeine WALDENsche Regel $\lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ wird an dem Salz Tetraäthylammoniumpikrat auch in Äthylenchlorid für $t=0°$ bis 50° geprüft, und in Übereinstimmung mit den Lösungsmitteln Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton wird das Produkt $\lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}563$ gefunden.

8. Von diesem konstanten Produkt ausgehend werden aus der Beziehung $\lambda_\infty \cdot \eta = (l_A \cdot \eta + l_K \cdot \eta)$ die Ionenbeweglichkeiten $l_A$ und $l_K$ einzeln berechnet.

---

Die Arbeit ist mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und des Elektrophysikausschusses ausgeführt worden.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.

---

# Die Wasserstoffüberspannung bei Legierungen.

Von

M. G. Raeder und D. Efjestad.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 28.)

**Übersicht.**

Die Stromspannungskurve der Wasserstoffabscheidung an Legierungen von *Hg* und *Cd*, *Sn* und *Pb*, *Cu* und *Sn*, *Ag* und *Sn* wurden aufgenommen. Verbindungen und Eutektica zeigen sich in ihnen nicht an.

In einer früheren Mitteilung[1]) hat der eine von uns zusammen mit J. Brun einige Untersuchungen über die kathodische Wasserstoffüberspannung bei Metallegierungen beschrieben. Die Resultate der Untersuchung konnten folgenderweise zusammengefasst werden:

In Mischkristallgebieten kann sich die Überspannung zwischen den Grenzwerten der reinen Komponenten gleichmässig verschieben, oder es können starke Erhöhungen über die normalen Werte der Komponenten auftreten. In eutektischen Systemen wird die Überspannung nicht von der Komponente der niedrigsten Eigenüberspannung bestimmt; es scheint eine mehr oder weniger gleichmässige Verschiebung zwischen den Werten der Komponenten charakteristisch zu sein.

In verbindungsbildenden Systemen hebt sich die Verbindung nicht notwendig durch charakteristische Überspannungsstufen hervor.

Da die Zahl der untersuchten Systeme bei der ersten Mitteilung noch recht klein war, haben wir in der vorliegenden Arbeit die Untersuchung einiger neuer Legierungssysteme vorgenommen.

Die Untersuchungsmethodik fiel mit der vorher benutzten zusammen. Es wurden somit Stromdichtepotentialkurven aufgenommen und daraus die Überspannungswerte bei bestimmter kathodischer Stromdichte herausgenommen. Bezüglich Apparatur und Arbeitsweise wird auf die erwähnte Mitteilung hingewiesen.

Gemessen wurden die Überspannungen der Systeme:

*Pb—Sn* (eutektisches, diskontinuierliches Mischkristallsystem).

*Tl—Pb* (peritektisches Mischkristallsystem mit Schmelzpunktmaximum),

*Cd—Hg* (peritektisches Mischkristallsystem),

[1]) M. G. Raeder und J. Brun, Z. physikal. Chem. **133**, 15. 1928.

*Mg—Sn* (verbindungsbildendes System mit zwei Eutektika, ohne Mischkristallgebiete),
samt teilweise
*Cu—Sn* und *Ag—Zn*.

### Das System *Sn—Pb*.

Ausgangsmaterialien waren Blei und Zinn „Kahlbaum". Die Legierungen wurden unter Kalium-Natriumchlorid eingeschmolzen und langsam gekühlt. Die reinen Komponenten wurden in derselben Weise regulinisch erhalten.

Die Stromdichtepotentialkurven waren zufriedenstellend reproduzierbar. Die Kurvenäste für ab- und zunehmende Stromdichte

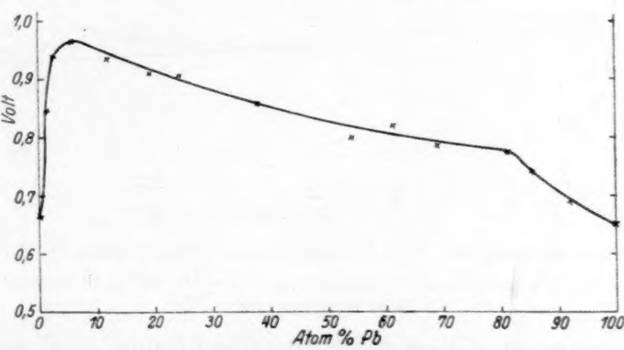



Fig. 1. Überspannung bei *Sn—Pb*-Legierungen. Stromdichte 0·75 Milliamp./cm².

bildeten nur wenig markierte Hystereseschleifen. Wenn eine Elektrode nach einmaliger kathodischer Polarisation nach einiger Zeit nochmals gemessen wurde, zeigte sie ein höheres Anfangspotential als das erste Mal, und zwar ein Potential, das dem Endpotential der ersten Messung nahe kam. Oberflächliches Abschmirgeln setzte das Anfangspotential wieder etwas herab, aber erst tiefergehendes Abfeilen oder Absägen der alten Oberfläche ergab einen ähnlichen Polarisationsvorgang wie bei der ersten Messung. Länger andauernde kathodische Polarisierung führt also zu recht tiefgehender Änderung der Elektrode.

Fig. 1 zeigt die Überspannungen des Systems bei $D_K = 0{\cdot}75$ Milliamp./cm².

Das System ist ein eutektisches mit beiderseitigen Mischkristallgebieten. Die Mischkristallgrenzen werden in der Literatur sehr ver-

schieden angegeben; an der Bleiseite scheint ein Grenzwert von 10 bis 20 Atomprozent *Sn* anzunehmen, an der Zinnseite wird allgemein ein kleinerer, jedoch sehr schwankender Grenzwert (93 bis 100 Atomprozent *Sn*) angegeben. Das Eutektikum soll bei 49 bis 50 Atomprozent *Sn* liegen. Das Überspannungsdiagramm stimmt mit diesen Daten recht gut überein — Ansteigen der Überspannung im Gebiet 0 bis 20 Atomprozent *Sn* und sehr markiert im Gebiet 100 bis 95 Atomprozent *Sn*, Eutektikum ohne Einfluss.

Fig. 2 zeigt den Überspannungsverlauf bei hoher Stromdichte, $D_K = 30$ Milliamp./cm². Wie zu erwarten, verläuft die Kurve hier mehr gleichmässig, behält jedoch das sehr markante Ansteigen an der Zinnseite.

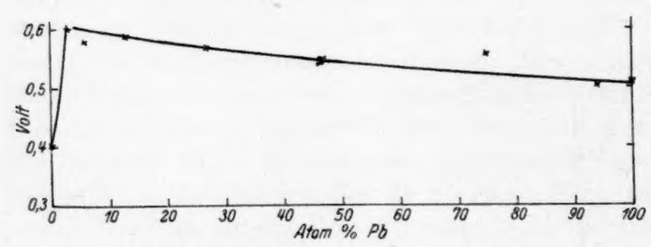



**Fig. 2. Überspannung bei *Sn—Pb*-Legierungen. Stromdichte 30 Milliamp./cm².**

## Das System *Pb—Tl*.

Ausgangsmaterialien waren Blei „Kahlbaum" und metallisches Thallium von E. Merck.

Die Legierungen wurden wegen der Oxydierbarkeit des Thalliums unter $CO_2$-Atmosphäre in einem Aluminiumblock eingeschmolzen und darin langsam gekühlt.

Die Elektroden wurden an der Luft schnell von einer Oxydschicht bedeckt und wurden auch während der Elektrolyse oberflächlich mattiert und aufgerauht.

Fig. 3 zeigt den Überspannungsverlauf bei diesem System bei der Stromdichte 0·7 Milliamp./cm².

Dieses System zeigt bei etwa 65 Atomprozent Thallium ein Schmelzpunktmaximum; neuere Untersuchungen[1]) haben gezeigt, dass hier keine chemische Verbindung, sondern ein Schmelzpunktmaximum einer ausgedehnten Mischkristallreihe vorliegt. Die Komponenten bilden im Gebiet 0 bis 65 Atomprozent *Tl* eine Mischkristallreihe, im

[1]) So z. B. F. Halla und R. Staufer, Z. Kristallogr. **67**, 440. 1928.

Gebiet 65 bis 100 Atomprozent *Tl* folgt ein peritektisches Mischkristallgebiet mit Mischungslücke bei etwa 80 bis 94 Atomprozent *Tl*.

Wie aus dem Diagramm hervorgeht, zeigen die beiden Komponenten angenähert dieselbe Überspannung[1]), und die Überspannungen der Legierungen zeigen nur ein kleines Abweichen von diesem Wert. Doch tritt bei 0 bis 8 Atomprozent *Tl* durch die Mischkristallbildung eine deutlich wahrnehmbare Erhöhung der Überspannung auf. Das mit dem Schmelzpunktmaximum nahe zusammenfallende Überspannungsminimum bei etwa 60 Atomprozent *Tl* mag wohl durch Annahme einer Änderung der Oberflächenstruktur in der Nähe des Maximums erklärt werden.

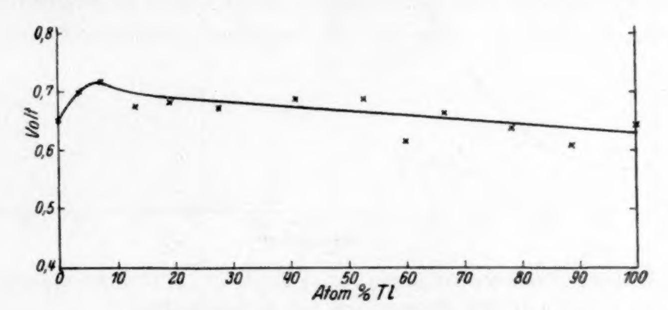



Fig. 3. Überspannung bei *Pb*—*Tl*-Legierungen. Stromdichte 0·7 Milliamp./cm².

## Das System *Hg*—*Cd*.

Als Ausgangsmaterialien dienten hier Cadmium „Kahlbaum" und Quecksilber doppelt destilliert, pro analysi, von E. Merck.

Die Überspannungsmessungen verliefen zum Teil nicht ganz einwandfrei. Einerseits war die Hystereseerscheinung bei ab- und aufsteigender Stromdichte bisweilen ziemlich gross, andererseits zeigten die Stromdichtepotentialkurven bei reinem Cadmium und cadmiumreicheren Legierungen einen ausgesprochenen Knick. Der Knickpunkt trat bei reinem Cadmium etwa bei $D_K = 0{\cdot}46$ Milliamp./cm² ein; bei steigendem Quecksilbergehalt trat er bei immer geringerer $D_K$ ein, so bei 88 Atomprozent *Cd* bei $D_K = 0{\cdot}28$ Milliamp./cm². Bei Legierungen mit weniger als 80 Atomprozent *Cd* war ein solcher Knickpunkt nicht mehr wahrzunehmen.

---

[1]) Dagegen finden THIEL und HAMMERSCHMIDT (Z. anorgan. Chem. **132**, 15. 1924) nach der Blasenmethode bei *Tl* eine wesentlich höhere Überspannung als bei *Pb* (*Tl*:0·538 Volt, *Pb*: 0·402 Volt).

Fig. 4 zeigt als Typen die Stromdichtepotentialkurven für reines *Cd*, reines *Hg* und Legierungen mit 87·8 und 72·8 Atomprozent *Cd*.

Zu bemerken ist noch, dass das Quecksilber bei blanker, die anderen Elektroden bei abgeschmirgelter Oberfläche gemessen wurden.

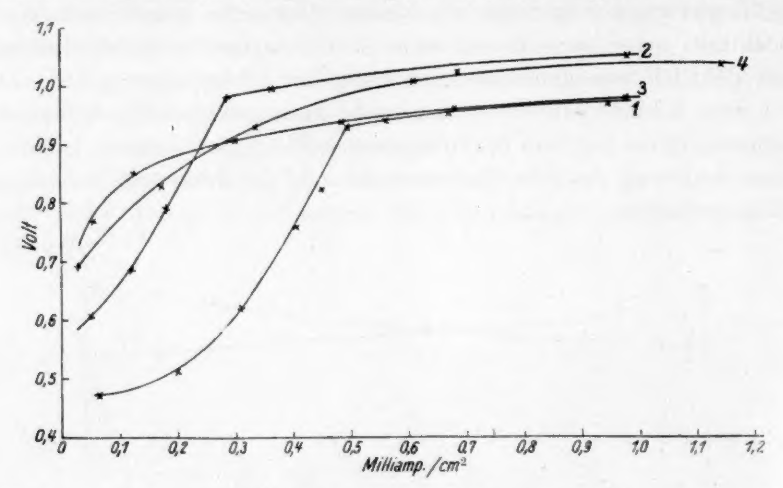



**Fig. 4. Stromdichtepotentialkurven für 1) Cadmium, 2) 87·8 Atomprozent *Cd*, 3) 72·8 Atomprozent *Cd*, 4) Quecksilber.**

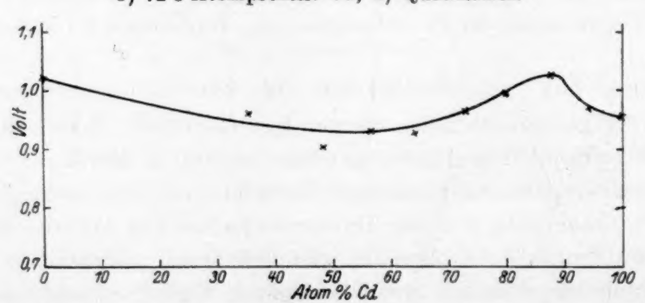



**Fig. 5. Überspannung bei *Hg—Cd*-Legierungen. Stromdichte 0·75 Milliamp./cm².**

Nur bei der Versuchstemperatur vollständig erstarrte Legierungen wurden untersucht, d. h. Legierungen mit mehr als 30 Atomprozent *Cd*.

Fig. 5 zeigt die Überspannungskurve des Systems bei $D_K =$ 0·75 Milliamp./cm².

Die beiden Komponenten bilden[1]) zwei ausgedehnte Mischkristallgebiete, getrennt durch eine Entmischungslücke bei etwa 65 bis

[1]) H. C. Bijl, Z. physikal. Chem. 41, 641. 1902.

80 Atomprozent *Cd* und eine peritektische Horizontale. Allerdings ist jedoch zu bemerken, dass bei diesem System Kristallisationsverschleppungen sich weitgehend bemerkbar machen, und dass sich stabile Legierungskonstitution nur ausserordentlich langsam einstellt[1]). Die Überspannungsmessungen beziehen sich somit nicht auf stabile homogene Legierungen; doch mag aus ihnen geschlossen werden, dass Mischkristallbildung in diesem System auf die Überspannung nur wenig influiert.

### Kupfer-Zinn-Legierungen.

Bei diesem komplizierten Legierungssystem waren sichtbare Übereinstimmungen zwischen Legierungsstruktur und Überspannung nicht unter den Versuchsbedingungen zu erwarten, es wäre denn in den

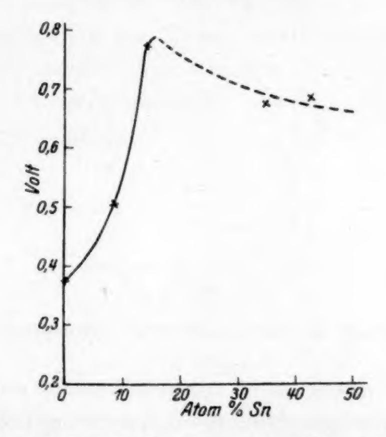



Fig. 6. **Überspannung bei *Cu—Sn*-Legierungen. Stromdichte 0·90 Milliamp./cm².**

äussersten Gebieten des Diagramms und speziell dann im Mischkristallgebiet an der Kupferseite. Als Ausgangsmaterialien dienten Elektrolytkupfer und Zinn „Kahlbaum". Die Legierungen wurden in Graphitblöcken eingeschmolzen und ziemlich schnell gekühlt, um Ausbildung zu grobkristalliner Struktur zu vermeiden; sie dürften somit kaum stabilen Zuständen entsprechen.

Fig. 6 zeigt die an der Kupferseite beobachteten Überspannungswerte bei $D_K = 0{\cdot}90$ Milliamp./cm².

---

[1]) Siehe z. B. RICHARDS, FREVERT und TEETER, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1293. 1928.

Von Interesse ist der sehr markante Anstieg der Überspannung an der Kupferseite bis zu etwa 15 Atomprozent *Sn*. Der übrige Verlauf der Überspannungskurve ist kaum in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm zu deuten.

**Silber-Zink-Legierungen.**

Veranlassungen zu einigen Versuchen über dieses System gaben zwei in den letzten Jahren erschienene Mitteilungen[1]), die unter anderem gewisse Vergiftungserscheinungen bei der katalytischen Wirkung des Silbers auf die Auflösung von Zink in Säuren berühren.

Wie zu erwarten, stossen die Überspannungsmessungen bei zinkreichen Legierungen auf Schwierigkeiten. Die Legierungsflächen wurden durch Herauslösen des Zinks schnell angeätzt, und die katho-

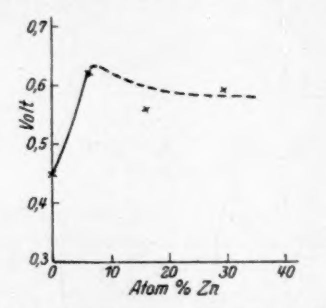



Fig. 7. Überspannung bei *Ag*—*Zn*-Legierungen. Stromdichte 0·75 Milliamp./cm².

dischen Potentiale daher nicht reproduzierbar, was sich durch Ausbildung grosser Hystereseschleifen bei den Stromdichtepotentialkurven Ausdruck gab. Nur bei silberreichen Legierungen liessen sich Messungen mit ziemlicher Genauigkeit ausführen.

Ausgangsstoffe waren Feinsilber und Zink „Kahlbaum". Das gewöhnliche Feinsilber zeigt zwar wegen Verunreinigungen höhere Überspannungswerte, als speziell gereinigtes Metall, es konnte jedoch dies bei diesen Messungen vernachlässigt werden.

Fig. 7 zeigt die grosse Erhöhung der Überspannung des Silbers durch Zinkzusatz bei $D_K = 0{\cdot}75$ Milliamp./cm². Die Überspannung des benutzten Feinsilbers war dabei 0·45 Volt, während früher[2]) für sorgfältig gereinigtes Silber eine entsprechende Überspannung von 0·35 Volt gefunden war.

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Chem. **129**, 370. 1927. A. Thiel und J. Eckell, Z. physikal. Chem. **132**, 78. 1928. [2]) M. G. Raeder und J. Brun, loc. cit.

Die Komponenten bilden[1]) an der Silberseite Mischkristalle bis zu etwa 30 Atomprozent *Zn*. Schon bei einem Gehalt von 6·3 Atomprozent *Zn* hat die Überspannung die Überspannungsstufe des Zinks beinahe erreicht; letztere wurde, wenn auch ohne Anspruch auf grössere Genauigkeit (siehe oben), zu etwa 0·66 Volt gemessen. Da nun nach Mylius und Fromm[2]) Zink aus verdünnten Silberlösungen ein Silbermetall mit viel grösserem Gehalt an Zink auszementiert, bestätigt der hier gefundene Überspannungsverlauf die Annahmen Thiels und Eckells in der eben erwähnten Mitteilung, dass die „Vergiftung" des Silbers als Katalysator bei der Auflösung von Zink in Säuren von einer Überspannungserhöhung durch aufgenommenes Zink verursacht sei.

### Das System *Mg—Sn*.

Dieses System wurde als Typus eines einfachen Verbindungsbildners ausgewählt, musste jedoch wegen der Unedelkeit des Magnesiums in alkalischer Lösung gemessen werden. Als Elektrolyt wurde 2 norm. *NaOH* verwendet.

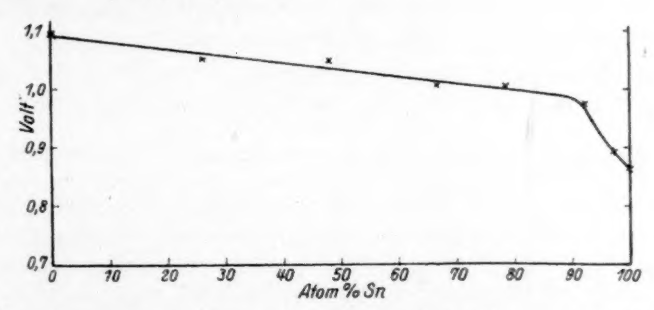



Fig. 8. Überspannung bei *Mg—Sn*-Legierungen. Stromdichte 1·0 Milliamp./cm².

Als Materialien dienten Zinn „Kahlbaum" und gewöhnliches Reinmagnesium. Das Einschmelzen der Legierungen geschah unter einer leichten Chloridschmelze — Kalium-Lithiumchlorid in eutektischer Mischung (etwa 27% *LiCl*). Um grobkristallinisches Erstarren möglichst zu vermeiden, wurden die Schmelzen rasch gekühlt. Mit Ausnahme des reinen Magnesiums ergaben die Kathoden gute Stromdichtepotentialkurven.

Fig. 8 zeigt die Überspannungskurve bei $D_K = 1{\cdot}0$ Milliamp./cm².

[1]) Carpenter und Whiteley, Intern. Ztschr. Metallogr. **3**, 145. 1913. [2]) Mylius und Fromm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, I, 633. 1894.

Die Komponenten bilden[1]) die scharf definierte Verbindung $SnMg_2$ mit beiderseitigen mischkristallfreien Eutektika bei etwa 11·6 und 91·0 Atomprozent *Sn*. Die Verbindung hebt sich, wie ersichtlich, in keiner Weise in der Überspannungskurve hervor.

### Zusammenfassung.

In Fortsetzung einer früheren Mitteilung wurden die Wasserstoffüberspannungen bei weiteren Legierungssystemen durch Aufnahme von Stromdichtepotentialkurven bestimmt. Die Resultate der ersten Mitteilung wurden in mehreren Richtungen bestätigt:

Bei Mischkristallbildung verlaufen die Überspannungskurven teils gleichmässig zwischen den Werten der Komponenten (*Hg—Cd*), teils zeigen sie einen steilen Anstieg über diese Werte (*Sn—Pb*, *Cu—Sn*, *Ag—Zn*). Steiles Abfallen der Überspannungskurve bei anfangender Legierung ist dagegen noch nicht angetroffen.

Bildung von Eutektika üben keinen markierten Einfluss auf die Überspannung; die Überspannungskurve verläuft gleichmässig zwischen den Werten der Eutektikumbildner (*Sn—Pb*).

Verbindungen zwischen den Komponenten brauchen keine markierte Eigenüberspannungen zu besitzen, in der Tat sind solche noch nicht beobachtet (*Mg—Sn*, *Ag—Sb* der vorigen Mitteilung).

[1]) J. Grube, Z. anorgan. Chem. **46**, 79. 1905.

Trondhjem, Norges Tekniske Höiskole, Institut for Uorganisk Kemi.

# Über die Röntgenphotolyse des Hydroperoxyds.

Von

**Otto Risse.**

(Aus dem Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 28.)

**Inhalt.**



## A. Wellenlängenunabhängigkeit des chemischen Umsatzes.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) haben Glocker und Risse die Wellenlängenabhängigkeit der Röntgenphotolyse von $H_2O_2$ und $K_2S_2O_8$ im Bereiche von 0·19 bis 1·54 Å untersucht und — für $^1/_{600}$ mol. Lösungen — die zur Umsetzung eines Mols erforderliche Strahlenenergie bestimmt.

Als Strahlungsquelle dienten technische Röntgenröhren mit Antikathoden aus *Pt*, *Ag*, *Mo* und *Cu*, deren $K_\alpha$-Strahlung durch geeignete Filterung mit *W*, *Pd*, $ZrO_2$ und *Ni* ausgefiltert wurde. Die Homogenität der Strahlung wurde jeweils durch Bestimmung des Massenabsorptionskoeffizienten in *Cu* bzw. *Al* geprüft und danach Betriebsspannung und Dicke des Filters geregelt. Als Apparat stand eine Neointensivreformanlage der Veifawerke zur Verfügung, die von einer 60 zelligen Akkumulatorenbatterie gespeist wurde. Zur Strahlungsmessung wurden zwei geeichte Wulffionometer (Koch & Sterzel) so angeordnet, dass die Kammer des einen leicht und genau an die Stelle der zur Aufnahme der Lösungen bestimmten Küvette gebracht werden konnte, während die Kammer des zweiten, 80 cm davon entfernt und sorgfältig gegen indirekte Strahlung geschützt, dauernd im Strahlengang stand und zur fortlaufenden Messung diente. Vor und nach jedem Versuch wurde das Verhältnis der Ionisationsströme der beiden Kammern bestimmt und aus ihm, in Verbindung mit der Gesamtbestrahlungsdauer und den abgelesenen Ablaufszeiten des Messinstruments, die im Mittelpunkt der Küvette auffallende Röntgenenergie in R-Einheiten erhalten. Kammern und Küvette bestanden aus Bakelit[2]), einem

---

[1]) R. Glocker und O. Risse, Z. Physik 48, 845. 1928. [2]) Die Elementaranalyse, für deren Ausführung wir Herrn Dr. Schoder vom Laboratorium für organische und pharmazeutische Chemie zu danken haben, ergab: 58·47 % *C*, 34·78 % *O*, 6·75 % *H*, Fehlen von *P*, *S*, Halogenen und anderen anorganischen Substanzen.

Material, das bei einer Wandstärke von 0·6 mm und einem hauchdünnen Innenbelag aus einer bestimmten Graphit-Siliciummischung sich zur Herstellung einer $\lambda$-unabhängigen Kammer für einen grossen Wellenlängenbereich vorzüglich eignet[1]. Nur für die langwelligste Strahlung von 1·54 Å bedurften die gemessenen R-Werte infolge der Wandabsorption der Fingerhutkammer einer Erhöhung um 10%, wie durch Vergleich mit einer Fasskammer ermittelt wurde. Die Küvetten, aus zwei durch Duraluminiumschrauben mit einem Zwischenraum von 5·0 mm zusammengehaltenen planparallelen Bakelitscheiben von derselben Wandstärke wie die Kammer gefertigt, waren durch einen paraffinierten Bakelitstopfen verschliessbar und von innen mit Paraffin ausgegossen, von aussen zum Schutze gegen Licht mit Tusche geschwärzt. Sie fassten etwa 5 cm³ und wurden mit Hilfe eines *Al*-Halters so in den Strahlengang gebracht, dass eine Einwirkung sekundärer oder tertiärer Strahlung — wie aus Kontrollmessungen mit dem Ionometer hervorging — mit Sicherheit vermieden wurde. Gegen die Antikathodenwärme schützte ein die Blendenöffnung verschliessender Pappschirm, sowie dauernde Luftkühlung durch einen in passender Entfernung aufgestellten Ventilator, so dass die Temperatur auch in der warmen Jahreszeit 18° bis 20° nicht überstieg. Die Küvetten wurden zu Beginn des Versuchs mit den Lösungen beschickt, die am Abend vorher aus Merckschem zusatzfreiem Perhydrol bzw. Merckschem Kalium persulfuricum chemisch rein pro analysi bereitet waren und über Nacht in stets denselben paraffinierten braunen Glasflaschen im Dunkeln gestanden hatten. Als Lösungsmittel wurde, nachdem sich die grosse Empfindlichkeit der $H_2O_2$-Zersetzung gegenüber geringen Verunreinigungen unliebsam bemerkbar gemacht hatte, nur Aqua destillata aus einer besonders zuverlässigen Bezugsquelle verwendet, dessen Brauchbarkeit für die vorliegenden Versuche des öfteren durch Nachprüfung der Proportionalität zwischen umgesetzter Menge und Bestrahlungsdauer (bei gleicher Intensität) geprüft wurde. Die Bestimmung des Umsatzes geschah durch Titration mit einer öfters gegen $^1/_{100}$ norm. Oxalsäure oder $^1/_{100}$ norm. Natriumoxalat eingestellten $^1/_{300}$ norm. $KMnO_4$-Lösung (bei $K_2S_2O_8$ nach Vorlage einer vorher titrierten $FeSO_4$-Lösung), die mit ausgekochtem Aqua destillata bereitet war und erst nach 14tägigem Stehen verwendet wurde, aus einer 2 cm³ fassenden, in $^1/_{100}$ cm³ geteilten Mikrobürette, die dieselben Titrationswerte gab, wie eine von der Reichsanstalt geeichte 1-cm³-Messpipette. Die Genauigkeit der Bestimmung war, bei 1 cm³ stets mit derselben Pipette vorgelegter Lösung und Vergleich mit derselben Menge Aqua destillata, nicht geringer als bei konzentrierteren Lösungen. $^1/_{200}$ cm³ konnte noch geschätzt werden. Als Kontrolle diente eine genau gleich gebaute und mit derselben Lösung beschickte Küvette, die in einem strahlendicht verschlossenen Bleigehäuse im Versuchsraum aufgestellt wurde. Die Lösungen wurden vor und unmittelbar nach jedem Versuch titriert. Die Titrationswerte der Kontrollösung am Ende des Versuchs entsprachen auch bei den längsten Versuchszeiten stets dem Ausgangswert zu Beginn des Versuchs.

Die unter diesen Bedingungen bei einer auftretenden Röntgenenergie von 14340 R-Einheiten in einem Volumen von 2 cm² Ober-

[1] R. Glocker, Z. techn. Physik **7**, 571. 1926 und R. Glocker und E. Kaupp, Str. Ther. **23**, 447. 1927. **24**, 517. 1927.

fläche und 0·5 cm Dicke umgesetzten Mengen ($m$) $H_2O_2$ und $K_2S_2O_8$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

| $\lambda$ in Å | Umgesetzte Menge in cm³ | | $\frac{m}{i_{H_2O_2}}$ | $\frac{m}{i_{K_2S_2O_8}}$ | $\frac{\gamma_0}{i}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2O_2$ | $K_2S_2O_8$ | | | |
| 0·19 | 0·155 | 0·0634 | 1·21 | 1·23 | 1·19 |
| 0·56 | 0·128 | 0·052 | 1·0 | 1·0 | 1·0 |
| 0·71 | 0·111 | 0·0476 | 0·87 | 0·90 | 0·905 |
| 1·54 | 0·0281 | 0·0113 | 0·22 | 0·217 | 0·240 |

Bei der Berechnung des in den Lösungen in Photo- und Comptonelektronenenergie verwandelten Bruchteils der auffallenden Strahlungsenergie für die einzelnen Wellenlängen lassen sich in der Formel[1]):

$$\gamma = \frac{\bar{\mu} + \sigma_r}{\mu}(1 - e^{-\mu D})$$

für den Schwächungskoeffizienten $\mu$, den Absorptionskoeffizienten $\bar{\mu}$ und den aus der Comptonschen Formel[2]) errechneten Rückstosskoeffizienten $\sigma_r$ der Lösung ohne merkbaren Fehler die entsprechenden Werte für reines Wasser einsetzen, da Schwächungs- und Absorptionsvermögen als Atomeigenschaften additiv sind und ausser von der Wellenlänge nur von der Ordnungszahl und der Konzentration der vorhandenen Stoffe abhängen; bei den grossen Verdünnungen ist aber die Konzentration der gelösten Stoffe gegenüber der des Wassers so klein, dass auch der Unterschied der effektiven Ordnungszahlen zu vernachlässigen ist. Es ergeben sich dann unter Berücksichtigung der Tatsache, dass auch die Streustrahlung in der 5 mm dicken Flüssigkeitsschicht bei den langwelligen Strahlen wieder völlig absorbiert und in Elektronen umgewandelt wird, während sie bei kürzeren Wellenlängen in steigendem Masse als Wellenstrahlung wieder austritt, für den Quotienten aus der gesamten Elektronenenergie $\gamma_0$ und dem Ionisationsstrom $i$ für die verschiedenen Wellenlängen[3]) die in Spalte 6 der Tabelle 1 angegebenen Werte. Die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Spalte 4 und 5) zeigt, dass die ausgeschie-

[1]) R. Glocker, Z. Physik **43**, 827 bis 838. 1927. **46**, 764. 1928.

[2]) $\sigma_r = \frac{\alpha}{(1+2\alpha)^2}\sigma_0$, wo $\sigma_0$ der klassische Streukoeffizient (zu errechnen aus $\frac{\sigma}{\varrho}$ für $H = 0·4$, für die anderen Atome $= 0·2$) und $\alpha = 0·0242 : \lambda$. Vgl. Bothe, Handb. d. Physik **23**.

[3]) R. Glocker, Z. Physik **43**, 832. 1927.

denen Mengen dem in Elektronenenergie verwandelten Bruchteil der Röntgenenergie proportional sind.

Die obige Berechnung enthält die Annahme, dass nicht nur die in den Molekülen der gelösten Stoffe entstehenden Elektronen chemisch wirksam sind, sondern auch die, die aus den Molekülen des Lösungsmittels abgespalten werden. Wären nur jene wirksam, so müsste das Verhältnis zwischen der bei $\lambda = 0{\cdot}56$ und der bei $\lambda = 0{\cdot}19$ Å umgesetzten Menge für $H_2O_2$ 1:1·24, für $K_2S_2O_8$ dagegen nur 1:0·82 betragen, da bei $H_2O_2$ infolge der doppelten Streuung des $H$-Atoms der Beitrag der Comptonelektronen bei der kürzeren Wellenlänge stark hervortreten müsste. Das Experiment ergab jedoch für $H_2O_2$ wie für $K_2S_2O_8$ denselben Wert 1:1·21 bzw. 1:1·23. Dies ist ein bündiger Beweis für die Annahme, dass alle in der Lösung erzeugten Elektronen für den chemischen Umsatz wirksam sind.

Wird die zur Umsetzung von 0·1 cm³ $^1/_{600}$ mol. $H_2O_2$-Lösung erforderliche, auf 1 cm² auffallende und in R-Einheiten gemessene Strahlungsenergie in absolutes Mass umgerechnet, so ergeben sich die Werte der Spalten 2 und 3 der Tabelle 2. Spalte 4 ergibt die daraus errechnete gesamte Elektronenenergie. Sie erweist sich mit genügender Genauigkeit als unabhängig von der Wellenlänge und zeigt damit die Ungültigkeit des photochemischen Äquivalenzgesetzes auch für die $H_2O_2$- und $K_2S_2O_8$-Zersetzung, die GLOCKER[1]) in einer Reihe von Arbeiten für physikalische und photographische Röntgenwirkungen, EGGERT und NODDACK[2]) für die photographische Emulsion und FRICKE und Mitarbeiter[3]) in jüngster Zeit für die Methämoglobinbildung und die Oxydation von Ferro- in Ferrisulfat nachgewiesen haben. Sie ergibt ferner, auf Mol und Calorien umgerechnet, als zur

Tabelle 2.

| $\lambda$ in Å | $E_0$ in R | $E_0$ in Erg/cm² | $E_e$ in Erg |
|---|---|---|---|
| 0·19 | 9250 | $276 \cdot 10^5$ | $4{\cdot}7 \cdot 10^5$ |
| 0·56 | 11200 | $215 \cdot 10^5$ | $4{\cdot}7 \cdot 10^5$ |
| 0·71 | 12900 | $129 \cdot 10^5$ | $4{\cdot}9 \cdot 10^5$ |
| 1·54 | 49200 | $52{\cdot}6 \cdot 10^5$ | $5{\cdot}2 \cdot 10^5$ |

[1]) R. GLOCKER, Z. Physik **40**, 479 bis 491. 1926. **43**, 827 bis 838. 1927. Z. techn. Physik **9**, 201 bis 207. 1928. [2]) J. EGGERT und NODDACK, Z. Physik **43**, 222. 1927. [3]) H. FRICKE und B. W. PETERSON, Str. Ther. **26**, 329. 1927. H. FRICKE und ST. MORSE, Str. Ther. **26**, 749. 1927.

völligen Zersetzung eines Mols erforderliche Elektronenenergie für $^1/_{600}$ mol. $H_2O_2$ 70kgcal, für die gleiche Konzentration von $K_2S_2O_8$ einen 2·45mal so grossen Wert.

## B.

### 1. Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Umsatzes.

Es erhebt sich nun von selbst die Frage, was diese Zahlen bedeuten. Zu ihrer Lösung bedarf es zuvor einer Klärung des Reaktionsmechanismus und der Beantwortung der Frage, ob und wieweit die zur Umsetzung einer aliquoten Menge erforderliche Elektronenenergie von der Konzentration der Lösung abhängig ist. Beide Fragen wurden in der vorliegenden Arbeit — zunächst für $H_2O_2$ — in Angriff genommen.

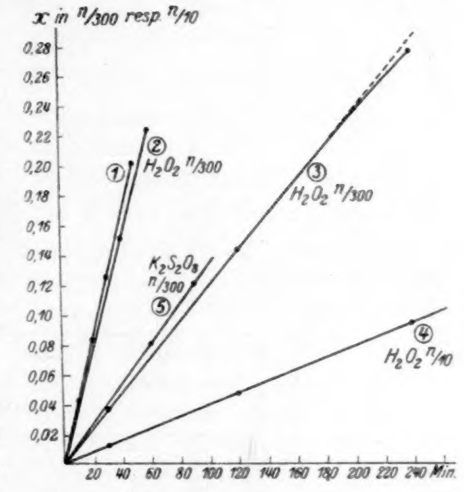



Fig. 1. Abhängigkeit der umgesetzten Mengen von dor Expositionsdauer bei gleicher Strahlungsintensität.

Anhaltspunkte für Mechanismus und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion ergaben schon die Vorversuche zu den oben referierten Untersuchungen. Die Kurven 1, 2, 3 und 4 der Fig. 1, denen die Zahlen der Tabellen 3 und 4 zugrunde liegen, geben die Abhängigkeit der bei einer Anfangskonzentration $a$ zersetzten Menge $x$ von der Bestrahlungsdauer $t$ wieder. Sie stellen, ebenso wie die analoge Kurve 5 der Fig. 1 für $K_2S_2O_8$, Gerade dar, die durch den Nullpunkt gehen und

Tabelle 3.

| Bestrahlungsbedingungen | $a$ in $^1/_{300}$ norm. | $a-x$ | $x$ | $t$ | $\frac{k}{\text{Min.}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *Mo*-Antikath. Heliodor etwa 35 KV 12·5 Milliamp. ungefiltert | 1·968 | 1·926 | 0·042 | 10′ | 0·00208 |
| | | 1·885 | 0·083 | 20′ | 0·00210 |
| | | 1·843 | 0·125 | 30′ | $0·00212_5$ |
| | | 1·768 | 0·200 | 50′ | $0·00212_3$ |
| | 1·687 | 1·612 | 0·075 | 20′ | 0·00230 |
| | | 1·536 | 0·168 | 40′ | 0·00234 |
| | | 1·460 | 0·227 | 60′ | 0·00240 |

Tabelle 4.

| Bestrahlungsbedingungen | $a$ | $a-x$ | $x$ | $t$ | $\frac{k}{\text{Min.}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $W$-Antikath. *Neo*-Intensiv 70 KV 30 Milliamp. ungefiltert | 1·3894 $^1/_{300}$ norm. | 1·3531 | 0·0363 | 30′ | 0·00088 |
| | | 1·2470 | 0·1424 | 120′ | 0·0009 |
| | | 1·118 | 0·2764 | 240′ | 0·0009 |
| | 0·985 $^1/_{10}$ norm. | 0·972 | 0·0130 | 30′ | 0·00044 |
| | | 0·9376 | 0·0474 | 120′ | 0·00041 |
| | | 0·8915 | 0·0935 | 240′ | 0·000416 |

Tabelle 5.

| Lösung | $a$ | Gefäss aus | Bestrahlungsbedingungen | Bestrahlungsdauer | $a-x$ | $x$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O_2$ | 1·605 $^1/_{100}$ norm. | Glas | Molybdänröhre | 6 Std. | 1·50 | 0·105 |
| | 1·786 „ „ | „ | Heliodor 35 KV | 6 „ | 1·403 | 0·383 |
| | 1·898 $^1/_{300}$ norm. | paraff. Bakelit | 12—15 Milliamp. | 5 „ | 1·541 | 0·357 |
| | 1·717 „ „ | „ „ | Abstand verschieden | 6 „ | 0·715 | 1·002 |
| $K_2S_2O_8$ | 1·01 „ „ | „ „ | | 3 „ | 0·797 | 0·213 |

| Lösung | Dauer unbestrahlten Stehens | $a-x$ Kontrolle | $a-x$ Bestr. Probe | $x$ |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O_2$ | 18 Std. | 1·513 | 1·408 | 0·105 |
| | 18 „ | 1·702 | 1·317 | 0·385 |
| | 15 „ | 1·495 | 1·855 | 0·36 |
| | 3 „ | 0·715 | 0·715 | 0·1002 |
| $K_2S_2O_8$ | 48 „ | 1·01 | 0·797 | 0·213 |

deren Neigung je nach eingestrahlter Energie variiert. Sie zeigen neben der für die Durchführung der Versuche erforderlichen ausreichenden Röntgenempfindlichkeit zunächst, dass ein Schwellenwert, wie er bei Lichtreaktionen gefunden wird, hier ebensowenig existiert, wie bei der photographischen Röntgenwirkung, und zeigen ferner — was besonders deutlich aus dem völligen Fehlen sekundärer Nachwirkungen auch nach 18 und 48 Stunden unbestrahlten Stehens hervorgeht (Tabelle 5) — dass es sich um sehr „reine" Röntgenreaktionen handelt, ohne oder doch mit sehr rasch zu Ende verlaufenden Sekundärreaktionen.

Dass bei einer Reihe bekannter Röntgenreaktionen die Verhältnisse anders liegen, geht einerseits aus der Arbeit von Baumeister und Glocker[1]) hervor, die für eine 2%ige Lösung von Jodoform in Chloroform zeigen konnten, dass eine

[1]) L. Baumeister und R. Glocker, Z. physikal. Chem. 97, 368. 1921.

Intensitätsabhängigkeit überhaupt nicht vorhanden ist, sowie dass die beobachtete Jodabscheidung, die zudem nur bei $O$-Gegenwart verläuft, einen ausgesprochenen Schwellenwert besitzt und das Produkt eines von dem Röntgenlicht ausgelösten autokatalytischen Prozesses darstellt, bei dem vermutlich geringste entstehende Wasserspuren die Rolle des Katalysators übernehmen[1]). Andererseits zeigt die in Tabelle 6 aufgeführte Liste der in eigenen Vorversuchen untersuchten Stoffe, dass eine Reihe von Reaktionen, die für Licht[2]) und durchdringende Radiumstrahlung[3]) empfindlich gefunden wurden, bei der geringeren Intensität der verwendeten Strahlungen und der kürzeren Versuchsdauer nicht zu messbaren Resultaten, oder, wie die übrigens beträchtliche Abscheidung kolloidalen Schwefels aus $H_2S$-Wasser, die ebenfalls nur bei $O$-Gegenwart verläuft, nicht zu reproduzierbaren Werten führte.

Endlich zeigen die Kurven 1, 2, 4 und 5 der Fig. 1, dass innerhalb der Versuchsgrenzen eine etwaige Gegenreaktion — Bildung von $H_2O_2$ — offenbar nicht merklich in Betracht kommt, und dass die — relativ geringe — durch die Bestrahlung verursachte Konzentrationsänderung auf die Linearität der Kurve noch ohne Einfluss ist.

Prüft man, wieweit sich die gefundenen Werte einer einfachen Reaktionsgleichung einfügen lassen, etwa der van 't Hoffschen Gleichung für monomolekulare Reaktionen, die Frl. Kornfeld[4]) bei der Ultraviolettbestrahlung höherer $H_2O_2$-Konzentrationen und Kailan[5]) bei der Zersetzung des Hydroperoxyds unter dem Einfluss durchdringender Radiumstrahlung in weitem Umfang gültig fanden, so ergibt sich aus Spalte 6 der Tabellen 3 und 4, die die nach der van 't Hoffschen Gleichung errechneten Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k$ enthält, eine leidliche Konstanz der $k$-Werte. Der Punkt, wo die Abweichung der monomolekularen Reaktionskurve von der Geraden die Versuchsfehler überschreitet und die Kurve sich senkt, wäre demnach in Kurve 4 bei einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 0·0004 und einer Anfangskonzentration von 0·985 $^1/_{10}$ norm. nach 4 Stunden, in Kurve 1 bei 1·968 $^1/_{300}$ norm. Lösung und dem fünffachen $k$-Wert nach 50 Minuten und bei der ähnlichen Kurve 2 nach 60 Minuten noch nicht erreicht. Dagegen findet sich in Kurve 3, bei 1·389 $^1/_{300}$ norm. Konzentration und einer Konstanten von 0·0009 nach 4 Stunden eine deutliche, wenn auch geringe Ab-

[1]) Anm. b. d. Korrektur: Der komplizierte Mechanismus dieser Reaktion ist neuerdings durch von der Horst, Cronheim und Günther weitgehend aufgeklärt worden. [2]) Vgl. die Lehrbücher der Photochemie von Eder und Plotnikow. [3]) A. Kailan, Mitt. a. d. Wien. Inst. f. Radiumforsch., in zahlreichen Arbeiten; zusammenfassend in Z. physikal. Chem. **95**, 215. 1920. **98**, 474 bis 497. 1921. [4]) Kornfeld, Z. wiss. Photogr. **21**, 66 bis 92. 1921. [5]) A. Kailan, Z. physikal. Chem. **98**, 474 bis 497. 1921.

Tabelle 6.

| Bestrahlte Lösung | Konzentration | Gefäss aus | Apparatur und Röhre | KV | Milli-amp. | Filter | Dauer Stunden | Titration mit | Effekt | Bemer-kungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $KMNO_4$ . . . . . . . . . | $^1/_{100}$ norm. | Glas | Stabilivolt Gross Metro Heliodor Molybdän antikath. | 100 | 4 | -- | $1^1/_2$ | Oxalsäure | 0 | |
| $KMNO_4$ . . . . . . . . . | $^1/_{100}$ " | " | | | | | | | | |
| $KMNO_4$ . . . . . . . . . | $^1/_{200}$ " | | | 35 | 15 | — | 6 | " | 0 | |
| $KMNO_4$ . . . . . . . . . | $^1/_{1000}$ " | | | | | | | | | |
| $NH_3$ . . . . . . . . . . . | $^1/_{100}$ " | Bakelit | " | 35 | 15 | — | 5 | Azidim. | 0 | |
| $HCOOH$ . . . . . . . . | $^1/_{100}$ " | | | | | | | | | |
| $HCOOH$ . . . . . . . . | $^1/_{1000}$ " | " | " | 35 | 15 | — | 6 | " | 0 | |
| $CH_3COOH$ . . . . . . . | $^1/_{100}$ " | " | " | 35 | 15 | — | 6 | " | 0 | |
| $C_2O_4H_2$ . . . . . . . . . | $^1/_{100}$ " | | | | | | | | | |
| $C_2O_4H_2$ . . . . . . . . . | $^1/_{1000}$ " | Glas | " | 35 | 15 | — | 5 | " | 0 | |
| $C_2H_4(COOH)_2$ . . . . . | $^1/_{100}$ " | Bakelit | " | 35 | 15 | — | 6 | " | 0 | |
| $C_6H_5COOH$ . . . . . . . | $^1/_{100}$ " | " | " | 35 | 15 | — | 6 | " | 0 | |
| Äthylessigester . . . . | $^1/_{100}$ " | " | " | 35 | 15 | — | 5 | " | 0 | |
| Acetessigester . . . . . | $^1/_{100}$ " | " | " | 35 | 15 | — | 5 | " | 0 | |
| Aceton . . . . . . . . . | $^1/_{100}$ " | " | " | 35 | 15 | — | 5 | " | 0 | |
| Dinitrobenzaldehyd. . | $^1/_{100}$ " | " | " | 35 | 15 | — | 2 | " | 0 | |
| $HS_2$ wässerige Lösung | — | " | " | 35 | 15 | — | $5^1/_2$ | Jodom. | starke Abscheidung von Säure | Nur bei $O$-Zutritt |
| $H_2S$ alkoholische und benzolische Lösung | — | Bakelit | " | 35 | 15 | — | $5^1/_2$ | Jodom. | 0 | |
| $(NH_4)_2S_2O_8$ . . . . . . . | $^1/_{300}$ norm. | " | " | 35 | 15 | — | $1^1/_2$ | $KMNO_4$ | stärkerer Effekt als bei $K_2S_2O_8$ | |

weichung von der Geraden. Da überdies auch für sie die einzelnen $k$-Werte gut untereinander übereinstimmen, so erschiene hiernach die Annahme der Gültigkeit einer monomolekularen Reaktion nicht unbegründet.

Lässt man jedoch bei grösseren Intensitäten und längerer Bestrahlungsdauer stärkere Konzentrationsänderungen eintreten, oder geht man von verschiedenen Anfangskonzentrationen aus, so zeigt sich rasch, dass weder die monomolekulare, noch eine bi- oder trimolekulare Reaktionsformel anwendbar ist, dass vielmehr bei gleichbleibender Intensität die Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration in komplizierter Weise abhängt. Fig. 2 (Kurve 1) gibt die auf den Werten der Tabelle 7 beruhende empirische Form dieser Abhängigkeit wieder, wenn als Ordinate das Verhältnis $\frac{x}{a}$ der um-

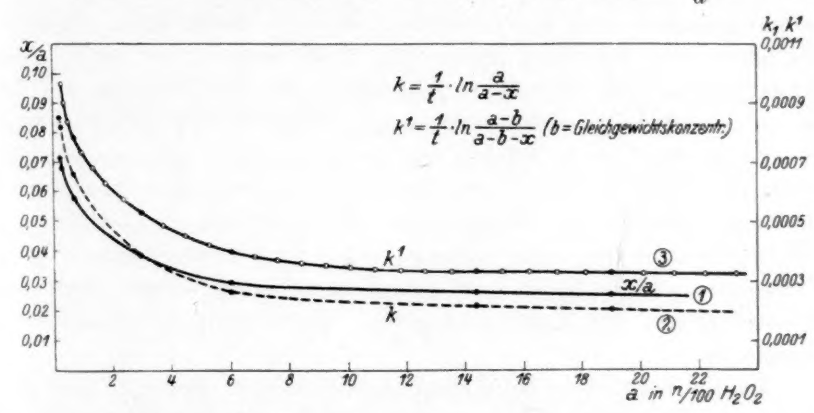



Fig. 2 Abhängigkeit der $\frac{x}{a}$- bezw. $k$-Werte von der Anfangskonzentration bei gleicher Strahlungsintensität und -dauer.

Tabelle 7.

| Bestrahlungs-bedingungen | $a$ | $a-x$ | $x$ | $t$ Min. | $\frac{x}{a}$ | $\frac{k}{\text{Min.}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $W$-Antikath. *Neo*-Intensiv 70 KV (11·3 cm F. Str. Spitze-Spitze), 30 Milliamp. ungefiltert | 0·608 $^1/_{300}$ norm. | 0·564$_7$ | 0·0433 | 75 | 0·0713 | 0·000853 |
| | 0·821 $^1/_{300}$ „ | 0·764$_3$ | 0·0567 | 75 | 0·069 | 0·000821 |
| | 1·84 $^1/_{300}$ „ | 1·7425 | 0·0975 | 75 | 0·0578 | 0·0006625 |
| | 2·92 $^1/_{100}$ „ | 2·808 | 0·112 | 75 | 0·0384 | 0·000389 |
| | 1·205 $^1/_{20}$ „ | 1·17 | 0·035 | 75 | 0·0291 | 0·00026 |
| | 2·865 $^1/_{20}$ „ | 2·79 | 0·075 | 75 | 0·0262 | 0·00022 |
| | 3·80 $^1/_{20}$ „ | 3·705 | 0·095 | 75 | 0·025 | 0·000202 |
| | 2·87 $^1/_{10}$ „ | 2·820$_4$ | 0·0496 | 75 | 0·0173 | 0·00010 |
| | 4·85 $^1/_{10}$ „ | 4·764$_2$ | 0·0858 | 75 | 0·0177 | 0·000104 |

gesetzten Menge zur Anfangskonzentration, als Abszisse die Anfangskonzentration in $^1/_{100}$ norm. aufgetragen wird. Überraschend ist vor allem der ungemein steile Anstieg der $\frac{x}{a}$-Werte bei Konzentrationen unter 0·06 norm., in dem Gebiet, in dem auch Frl. KORNFELD beim Ultraviolettzerfall des $H_2O_2$ stärkere Abweichungen vom monomolekularen Reaktionsverlauf beobachtete, allerdings gerade im umgekehrten Sinne. Sie fand von etwa $c = 0{\cdot}06$ norm. an eine starke Abnahme der nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Berechnet man für unsere Werte nach derselben Gleichung die $k$-Werte, so wird der Anstieg noch steiler (Kurve 2), indes für höhere Konzentrationen das monomolekulare Gesetz angenäherte Gültigkeit besitzt.

Diese merkwürdige Form der Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration, die sich durch keine einfache mathematische Funktion beschreiben lässt, und die sich auch nicht wesentlich ändert, wenn die Gegenreaktion der $H_2O_2$-Bildung, auf die weiter unten noch näher eingegangen wird, berücksichtigt[1]) wird (Kurve 3), wird um so stärker verwischt, je unreiner das verwendete Aqua destillata ist. Die Werte der Tabelle und der Kurven sind mit dreifach destilliertem Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit $1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm und einem $p_H$ von etwa 6·3 aufgenommen. Bei Verwendung zweifach oder nur einmal destillierten Wassers wird der Umsatz grösser, die Kurve flacher und die Streuung der Einzelwerte nimmt zu.

Dass auf der einen Seite für Konzentrationen über 0·1 norm. die Gleichung für monomolekulare Reaktionen auch für recht erhebliche Konzentrationsänderungen noch brauchbar ist, während sie andererseits bei niedrigeren Konzentrationen um so rascher versagt, je stärker die im Laufe der Photolyse erreichte Konzentrationsänderung, d. h. je grösser die Intensität und die Dauer der Bestrahlung ist, liess sich noch durch weitere Versuche erhärten. Die Brauchbarkeit der monomolekularen Formel bei $^1/_{10}$ norm. Konzentrationen illustriert der in Tabelle 8 wiedergegebene Versuch, in dem bei gleichen Zeiten (3 Stunden) und gleicher, durch Spitzenfunkenstrecke kontrollierter Spannung die Intensität der Strahlung in der Weise variiert wurde, dass durch

---

1) Durch Einführung der Gleichgewichtskonzentration $b$ in die VAN 'T HOFFsche Formel, so dass $k^1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a-b}{a-b-x}$.

Tabelle 8.

| Bestrahlungsbedingungen | Röhrenstrom Milliamp. | Ablaufszeiten des Ionometers | $a$ | $a-x$ | $x$ | $\frac{k}{\text{Min.}}$ | $\frac{k_1}{k_2}$ | $\frac{J_1}{J_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *W*-Antikath. | 30 | 25·0 | 1·285 | 0·551 | 0·734 | 0·0047 | 2 : 1 | 2 : 1 |
| *Neo*-Intensiv 70 KV | 15 | 50·0 | — | 0·844 | 0·441 | 0·00235 | | |
| (11·3 cm F. Str. Spitze-Spitze) ungefiltert | 30 | 24·2 | 1·39 | 0·48 | 0·91 | 0·00592 | 4·05 : 1 | 4 : 1 |
| | 8·75 | 97·0 | — | 1·07 | 0·34 | 0·00146 | | |

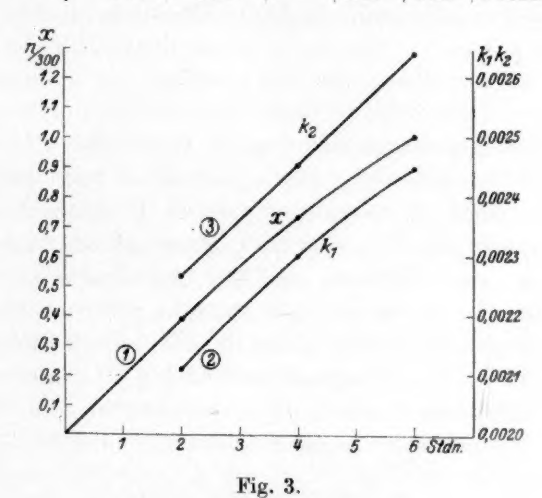



Fig. 3.

Tabelle 9.

| Bestrahlungsbedingungen | $a$ in $^1/_{300}$ norm. | $a-x$ | $x$ | $t$ Min. | $\frac{k}{\text{Min.}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *Mo*-Antikath. | 1·717 | 1·333 | 0·384 | 120′ | 0·002108 |
| Heliodor etwa 35 KV | — | 0·99 | 0·727 | 240′ | 0·002298 |
| 12·5 Milliamp. ungefiltert | — | 0·715 | 1·002 | 360′ | 0·00244 |

passende Herabsetzung des Röhrenstroms das gewünschte Verhältnis der Ablaufszeiten erreicht wurde. Die Spalten 8 und 9 der Tabelle zeigen, dass der doppelten bzw. vierfachen Intensität eine Verdopplung bzw. Vervierfachung der nach der monomolekularen Gleichung berechneten $k$-Werte, nicht hingegen des Umsatzes entspricht. Andererseits geht aus Kurve 1 der Fig. 3 und der zugehörigen Tabelle 9, deren Werte unter ähnlichen Bedingungen wie Kurve 1 (Fig. 1), nur

bei längerer Expositionsdauer, aufgenommen sind, hervor, dass die oben erwähnte Abweichung der Kurve von der Geraden im weiteren Verlauf nichts mehr mit einem monomolekularen Reaktionsablauf gemein hat. Die in Spalte 6 der Tabelle verzeichneten $k$-Werte steigen mit sinkender Konzentration an. Dass ihr Anstieg nicht linear erfolgt, wie dies zum mindesten in diesem Gebiet zu erwarten wäre, sondern zunehmend geringer wird (siehe Kurve 2), ist ebenso wie die beginnende Senkung der Kurve 3 auf Fig. 1 mit grösster Wahrscheinlichkeit auf die Einwirkung der Gegenreaktion — Bildung von $H_2O_2$ — zurückzuführen, die sich bei der im Verlaufe der Photolyse erreichten, niedrigen Konzentration von 0·7 $^1/_{300}$ norm. schon deutlich bemerkbar macht. Dafür spricht vor allem, dass der Anstieg von $k$ linear wird (vgl. Kurve 2 und 3 der Fig. 3), wenn die, freilich nur angenähert bestimmte, Gleichgewichtskonzentration $b$ in die van 't Hoffsche Formel eingeführt und damit die Gegenreaktion berücksichtigt wird[1]). Das Ergebnis der Untersuchungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Röntgenphotolyse des $H_2O_2$ lässt sich also kurz dahin zusammenfassen, dass bei sehr niedrigen Anfangskonzentrationen die zersetzten Mengen linear mit dem Produkt aus Strahlungsintensität und Expositionsdauer ansteigen, die Reaktionsgeschwindigkeit mithin von der Konzentration praktisch unabhängig ist, während mit steigender Anfangskonzentration die Gleichung für monomolekulare Reaktionen immer besser anwendbar wird.

### 2. Temperaturkoeffizient.

Bevor wir uns der Frage des Gleichgewichts und den weiteren Versuchen, den Mechanismus der Reaktion aufzuklären, zuwenden, möge kurz die Temperaturabhängigkeit der Röntgenreaktion und ihre Beeinflussbarkeit durch Säuren und Laugen Erwähnung finden.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde die Versuchsküvette in eine grössere, ebenfalls aus Bakelit gefertigte Küvette so eingebaut, dass sie von dem einem grossen Vorratsgefäss entnommenen Wasser umspült wurde, welches mit Hilfe eines Rührwerks und zweier Tauchsieder mit vorgeschaltetem Regulierwiderstand auf konstante Temperatur gebracht war. Die Temperatur in der Versuchsküvette wurde an einem stets bis zur selben Marke eingetauchten Quecksilberthermometer abgelesen. Zur Erzielung der niedrigen Temperaturen wurde Eiswasser verwendet.

Unter diesen Bedingungen erhielten wir für den Temperaturkoeffizienten pro 10° der Spontanreaktion bei etwa $^1/_{60}$ norm. Lösungen

---

[1]) Siehe Anmerkung 1 auf S. 142.

und Temperaturen von 30°, 40° und 50° C im Mittel 1·70, für den Temperaturkoeffizienten der Röntgenreaktion bei einstündiger Bestrahlung und Temperaturen von 2°, 10°, 20°, 30°, 40° und 50° den Wert 1·0. Der Temperaturkoeffizient der Röntgenreaktion ist somit deutlich kleiner, als der der Ultraviolettreaktion, den TIAN[1]) zwischen 10° und 30° zu 1·15, MATHEWS und CURTIS[1]) zwischen 21° und 35·5° zu 1·45 und Frl. KORNFELD[1]) zwischen 21·9° und 34·3° zu 1·32 bestimmten. KAILAN fand für den Temperaturkoeffizienten der von ihm untersuchten Reaktion unter dem Einfluss durchdringender Radiumstrahlen ($\beta$ und $\gamma$) bei erheblich längerer Versuchszeit einen Wert von 1·1 bis 1·3.

### 3. Einfluss der *H*- und *OH*-Ionen.

Mit den Beobachtungen der beiden letztgenannten Autoren decken sich, wenigsten dem Sinne nach, unsere Erfahrungen über die Einwirkung der *H*- und *OH*-Ionenkonzentrationen. KORNFELD fand bei Ultraviolettbestrahlung sowohl für Säure, wie für Laugenzusatz eine Hemmungswirkung, KAILAN für Säurezusatz Hemmungswirkung und bei der Reaktion von $^1/_{10}$ norm. $Na_2CO_3$-Lösung jedenfalls keine Reaktionsbeschleunigung. Die eigenen, nur orientierenden Versuche, geben die Tabellen 10 und 11 wieder, aus denen für stärkere Acidität und Basizität ($^1/_{1000}$ norm. $HCl$ bzw. $NaOH$) eine deutliche Hemmung der Röntgenreaktion, für geringere $p_H$-Änderungen, deren Konstanz während des Versuchs durch geeignete Pufferlösungen gewährleistet war, kein merklicher Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu ersehen ist. Im ganzen scheint, bei allerdings wesentlich kürzerer Versuchsdauer, die Röntgenreaktion weniger *H*-ionenempfindlich zu sein, als KAILAN dies für den Radiumzerfall fand. Die Beschleunigung des Spontanzerfalls durch Alkalizusatz geht ebenfalls aus den Tabellen hervor.

Tabelle 10.

| Reaktion | $a$ in $^1/_{100}$ norm. | $a-x$ Bestr. Probe | $a-x$ Kontrolle | $x$ |
|---|---|---|---|---|
| $p_H$ 7·05 . . . . . . | 2·82 | 2·44 | 2·82 | 0·38 |
| $^1/_{1000}$ norm. $HCl$ . | 2·895 | 2·71 | 2·895 | 0·185 |
| $^1/_{1000}$ norm. $NaOH$ | 2·77 | 2·51 | 2·72 | 0·21 |

[1]) KORNFELD, loc. cit.

Tabelle 11.

| $p_H$ | $a$ in $^1/_{300}$ norm. | $a - x$ Bestr. Probe | $a - x$ Kontrolle | $x$ |
|---|---|---|---|---|
| 6·0 | 2·815 | 2·617 | 2·815 | 0·1908 |
| 7·0 | 2·815 | 2·618 | 2·815 | 0.197 |
| 9·0 | 2·743 | 1·95 | 2·14 | 0·190 |
| 10·0 | 2·743 | 1·757 | 1·953 | 0·196 |
| 11·0 | 2·723 | 1·318 | 1·517 | 0·199 |
| 7·0 | 1·383 | 1·265 | 1·383 | 0·118 |
| 6·0 | 1·383 | 1·263 | 1·383 | 0·120 |
| 5·1 | 1·383 | 1·265 | 1·383 | 0·118 |

### 4. Reaktionsmechanismus.

#### a) Gasförmige Reaktionsprodukte.

Die interessante Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Fig. 2), für die bei höheren Konzentrationen das van 't Hoffsche Gesetz mit leidlicher Annäherung gilt, während es bei starken Verdünnungen völlig versagt, könnte darauf hinweisen, dass es sich nicht um eine einheitliche Reaktion handelt, sondern um mehrere wesentlich verschiedene Vorgänge, von denen einer oder einige bei geringeren $H_2O_2$- (und daher grösseren $H_2O$-) Konzentrationen, der oder die anderen bei grösseren $H_2O_2$- (und demgemäss geringeren $H_2O$-) Konzentrationen stärker hervortritt. Es lag daher der Gedanke nahe, neben der Ermittlung der Reaktionsprodukte auch der Einwirkung von Röntgenstrahlen auf reines Wasser Aufmerksamkeit zu schenken. Dies musste auch als geeigneter Weg erscheinen, die Frage zu untersuchen, ob und inwieweit eine Gegenreaktion im Sinne einer $H_2O_2$-Bildung stattfand.

Als Reaktionsprodukte kommen ausser $H_2O$ Wasserstoff und Sauerstoff in Betracht, und da, wenn überhaupt gasförmige Substanzen entstehen, die Abspaltung von Sauerstoff bei der Zersetzung von $H_2O_2$ keines besonderen Beweises bedarf, engt sich das Problem auf die Frage ein, ob Wasserstoff in nachweisbarer Menge entstehe. Die Untersuchung von Frl. Kornfeld hatte für die analoge Ultraviolettreaktion keine $H_2$-Abspaltung nachweisen können, obwohl mit 40 cm³ Gas gearbeitet wurde. So war es von vornherein zweifelhaft, ob bei den wenigen Kubikzentimetern, die uns bestenfalls zur Verfügung standen, ein Nachweis gelingen konnte.

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass Wasserstoff wenigstens nicht in einer zur Knallgasbildung ausreichenden Menge ent-

stand, wurden die eigentlichen Versuche in folgender Weise durchgeführt:

Ein Glasaufsatz von der Form der Fig. 4 wurde auf ein mit der Versuchslösung gefülltes, innen paraffiniertes, genau passendes, zylindrisches Bakelitgefäss mit weissem Siegellack festgekittet. Eine kleine Kerbe *K* gestattete die Füllung des peinlich gesäuberten Aufsatzes, in dessen oberes wagerechtes Rohr ein mehrfach ausgeglühter Platindraht so eingeschmolzen war, dass die Einschmelzstellen etwas über 2 cm auseinanderlagen. Das seitliche Steigrohr war lang genug, um beim Glühen des *Pt*-Drahtes das verdrängte Flüssigkeitsvolumen gerade aufzunehmen. Da bekannt ist, dass *Pt* sehr leicht *H* und Kohlenwasserstoffe adsorbiert, die es dann nachher beim Glühen wieder abgibt, galt es vor allem, sich vor dieser Fehlerquelle zu schützen. Es wurden daher vor jedem Versuch Vorproben angestellt in der Weise, dass das wagerechte Rohr *d*, das gerade 2 cm³ fasste, mit elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff gefüllt wurde. Die sorgfältig verschlossene und auf Dichtheit geprüfte Apparatur wurde sodann $^1/_2$ bis 1 Stunde in einem mit Temperaturregler gut einregulierten Thermostaten völlig eingetaucht, bis der Stand des Flüssigkeitsspiegels im Steigrohr sich nicht mehr änderte. Es wurde markiert und die Apparatur nur eben so weit aus dem Thermostaten gehoben, als nötig war, um den vor Einfüllen des Sauerstoffs noch mehrfach ausgeglühten Platindraht mit Hilfe eines Akkumulators erneut zum Glühen zu bringen. Da in elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff stets Spuren von Wasserstoff infolge Diffusion von der Kathode her enthalten sind, trat nach diesem ersten Glühen regelmässig eine geringe, aber deutliche Volumkontraktur ein: Der Spiegel im Steigrohr, der während des Glühens infolge der Ausdehnung des Gases rapid steigt, fiel nach Wiedereintauchen in den Thermostaten unter die Marke herab und kehrte auch nach beendetem Temperaturausgleich nicht mehr zur Marke zurück. Ebenso regelmässig blieb aber nach einem zweiten und mehrfachen Glühen jegliche Kontraktur aus, als Beweis, dass *Pt*-Draht, Glaswand und Gasraum frei von brennbaren Gasen waren. Auch Durchschütteln des Gases mit der Flüssigkeit und erneutes Glühen änderte daran nichts. Nun

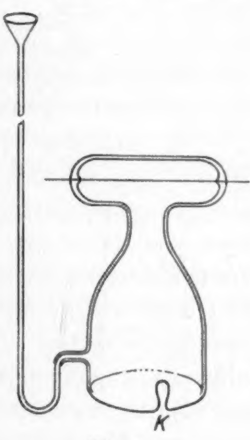


Fig. 4.

wurde die Verkittung bei $K$ geöffnet, der Aufsatz mit $H_2O_2$-Lösung vollgefüllt, die Apparatur wieder gedichtet und bei möglichst intensiver Kühlung so lange bestrahlt, bis etwa $2 \text{cm}^3$ Gas entwickelt waren. Je nach Konzentration der Lösung betrug die Bestrahlungsdauer (bei 70 KV, 30 Milliamp.[1]), ungefiltert, etwa 11 cm Abstand) 5 bis 8 Stunden.

Nach Beendigung der Exposition und erreichter Temperaturkonstanz wurde das entwickelte Gas der entscheidenden Glühprobe unterworfen mit dem stets gleichen Resultat einer eindeutigen Kontraktion des Gasvolumens, das sich wiederum auf ein zweites Glühen hin nicht mehr änderte. Die Konzentration der verwendeten Lösungen betrug $^1/_{10}$ norm., $^1/_{30}$ norm. und etwa $^1/_{50}$ norm. Noch niedrigere Konzentrationen entwickelten nicht mehr genügende Gasmengen, bei höheren störte der bei der Temperatur des Thermostaten schon merklich gesteigerte Spontanzerfall.

Die Sicherheit der Versuche liess sich durch geeignete Gegenproben noch erhöhen. Es ist für den Spontanzerfall ebenso wie für den Ultraviolettzerfall bekannt, dass kein $H$, sondern nur $O$ entsteht. War also die Apparatur brauchbar, so durfte keine nachweisbare Volumkontraktion eintreten. Beide Gegenproben fielen eindeutig aus: Es entstand keine Kontraktur und somit auch kein brennbares oder adsorbierbares Gas. Dabei wurde die Ultraviolettreaktion unter denselben Bedingungen wie oben an $^1/_{30}$ norm. und $^1/_{100}$ norm. Lösung geprüft, die Spontanreaktion an etwa 15%igem $H_2O_2$ unter Verwendung von Eiswasser an Stelle des Thermostaten.

Beim Röntgenzerfall entsteht also, im Gegensatz zum Spontanzerfall und zur Ultraviolettreaktion, in einer Menge von etwa 1·5 bis 2% des entwickelten Sauerstoffs ein brennbares Gas, das der ganzen Lage der Dinge nach wohl nur Wasserstoff sein kann. Der exakte Beweis hierfür steht allerdings zur Zeit noch aus, lässt sich aber wohl auf spektralanalytischem Wege erbringen.

Ob freilich auch der einwandfreie Beweis einer $H_2$-Abspaltung durch Röntgenstrahlen zugleich als Beweis dafür angesehen werden darf, dass das Wasser an der Reaktion teilnimmt, wie dies Frl. Kornfeld für Ultraviolettlicht anzunehmen geneigt scheint, mag dahingestellt bleiben. Könnte man doch auch an eine direkte Spaltung des

[1]) Für die freundliche Überlassung der hochbelastbaren Röhre sind wir Herrn Direktor Dr. Grossmann und den Siemenswerken zu Dank verpflichtet.

Moleküls in $H_2$ und $O_2$ denken, oder an die primäre Abspaltung von atomarem $H$, für dessen Auftreten allerdings weder in Versuchen mit $WO_3$, noch mit $CuO$-Zusatz ein Anhalt gefunden werden konnte[1]).

### b) Veränderung des reinen Wassers und Bildung von $H_2O_2$ unter Röntgenstrahlen und Quarzlampenlicht.

Es erschien daher geboten, etwaigen Veränderungen des Wassers selbst unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen nachzuspüren und z. B. nach Gasentwicklung oder nach Änderung der Leitfähigkeit und der aktuellen Reaktion zu fahnden. Gleichzeitig liess sich das bestrahlte Wasser auf entstandenes $H_2O_2$ prüfen.

Das gewöhnliche destillierte Wasser wurde hierzu nochmals mit $KMnO_4$ versetzt und, anfangs in einer Apparatur, die aus mehrere Stunden lang in $NaOH$ ausgekochten, gedämpften und mit Zinn überkleideten Korken verschlossenen Glasteilen bestand, später in einer nur aus gut gedämpften und in Natronlauge ausgekochtem Glas bestehenden Apparatur mehrfach (drei- bis viermal) überdestilliert und das Destillat teils in gedämpften Jenaer Kolben, teils in paraffinierten Flaschen, bei einigen Versuchen in Platintiegeln und direkt im Versuchsgefäss aufgefangen. Als solches diente bei den Röntgenversuchen ein zylindrisches, von innen paraffiniertes Bakelitgefäss, bei den später zu beschreibenden, vergleichsweise angestellten Quarzlampenversuchen ein kleiner Bergkristalltiegel, der durch Plättchen von paraffiniertem Bakelit, Jenaer Glas oder Quarz unter Kittung mit Paraffin oder weissem Siegellack verschlossen wurde, um die bei der Bestrahlung in der Luft des Zimmers entstehenden Gase ($O_3$, nitrose Gase usw.) fernzuhalten. Die spezifische Leitfähigkeit des so gewonnenen und aufbewahrten Wassers war — bei einer Versuchsdauer bis zu 24 Stunden — in den Kontrollen die gleiche, wie zu Beginn des Versuchs und betrug $1{\cdot}5$ bis $2{\cdot}28 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm, der $p_H$-Wert lag zwischen 6·0 und 7·2. Die Bestrahlung bedurfte möglichst grosser Intensität; sie wurde daher mit den schon in den obigen Versuchen erwähnten vierfenstrigen Selbstschutzröhren mit $W$-Antikathode bei 70 KV und 30 Milliamp. Röhrenstrom ohne Filterung durchgeführt. Der Ablauf des Ionometers in 7 cm Entfernung von der Röhrenwand, wo die Gefässe frei aufgehängt waren, betrug etwa 10 R in 2 Sekunden; in der Stunde wurden also etwa 18000 R appliziert.

Wasser von der beschriebenen Qualität, das in dieser Weise 3 bis 4 Stunden bestrahlt wird, zeigt, einerlei, ob man es vorher oder erst nach der Bestrahlung mit dem Reagens versetzt, mit Titansulfat Orangefärbung, mit Bromkresolpurpur ($p_H$-Gebiet von 5·2 bis 6·8) beim Vergleich mit der Kontrolle deutliche Gelbfärbung. D. h. es wird $H_2O_2$ gebildet und die aktuelle Acidität steigt. Die $H_2O_2$-Bildung

[1]) Auch Versuche, mit Hilfe von Arnoldschem Reagens $O_3$-Bildung und damit die Abspaltung von atomarem $O$ nachzuweisen, schlugen fehl.

tritt dabei sowohl bei stark alkalischer, wie bei neutraler, wie bei stark saurer Reaktion auf, nur dass sie bei alkalischer Reaktion schwächer, bei saurer Reaktion stärker ausfällt als im neutralen Milieu. In einem 4stündigen Versuch konnte die in 4 cm³ entstehende Menge mit $KMnO_4$ zu 0·225 $^1/_{300}$ norm. Lösung bei alkalischer, zu 0·32 $^1/_{300}$ norm. bei neutraler und zu 0·425 $^1/_{300}$ norm. bei saurer Lösung ermittelt werden. Das entspricht, auf 1 cm³ umgerechnet, einer 0·00013 mol. Lösung bei neutraler, einer 0·00009 mol. bei alkalischer und einer 0·00018 mol. Lösung bei saurer Reaktion. Es besteht also ein Gleichgewicht zwischen Zerfall und Bildung, dessen Lage auch im alkalischen Milieu trotz der starken zerfallsbeschleunigenden Wirkung der $OH$-Ionen deswegen bestimmbar ist, weil die Röntgenreaktion durch dieselben Ionen verzögert wird. KAILAN[1]) fand für durchdringende Radiumstrahlung die Gleichgewichtskonzentration bei einer Säurekonzentration von 0·5 norm. zu etwa 0·005, bei einer $C_H$ von 0·008 norm. zu etwa 0·001 und bei neutraler Reaktion ($p_H$ 7·0) zu 0·00006 Mol/Liter. Unter den eigenen Versuchsbedingungen läge sie also mindestens doppelt so hoch.

Es erhebt sich nun die Frage, woher der zur $H_2O_2$-Bildung nötige Sauerstoff stammt, aus dem $H_2O$-Molekül oder dem mechanisch gelösten Luftsauerstoff. Eine überschlägige Berechnung ergibt, dass bei Annahme völliger $O_2$-Sättigung in 4 cm³ Wasser bei 20° und 760 mm $Hg$ sich 0·0357 mg $O_2$ lösen, während zur Bildung von 0·4 cm³ $H_2O_2$ aus $H_2O$ 0·0218 mg nötig sind. Grössenordnungsmässig stimmen also beide Werte gut überein, und wenn man den in Wirklichkeit niedrigeren Luftdruck (etwa 735 mm $Hg$) und die vielleicht nicht vollkommene Sauerstoffsättigung des verwendeten Wassers berücksichtigt, so nähern sich die beiden Werte auch zahlenmässig noch besser an. In der Tat ergab die Gegenprobe, die unter sonst gleichen Bedingungen mit gut ausgekochtem, unter luftdichtem Verschluss abgekühltem und rasch in das Versuchsgefäss überführtem Wasser vorgenommen wurde, weder Chromsäure- noch Titanreaktion, noch Permanganatverbrauch. Das gebildete $H_2O_2$ entsteht mithin quantitativ aus dem im Wasser gelösten Luftsauerstoff.

Trotz der fehlenden $H_2O_2$-Bildung im bestrahlten $O$-armen Wasser tritt nun aber die Aciditätsverschiebung ebenso wie in ausgekochtem Wasser auf. $H_2O_2$-Bildung und $p_H$-Verschiebung hängen also nicht

---

[1]) KAILAN, loc. cit.

direkt voneinander ab, und diese ist nicht an die Anwesenheit der Luftgase im Wasser gebunden.

Da die Beobachtung einer Erhöhung der aktuellen Acidität reinen Wassers unter Strahlenwirkung unseres Wissens neu und theoretisch zunächst unverständlich ist, so galt es, sie einerseits durch andere Methoden zu sichern, den Betrag der Säuerung zu bestimmen und Fehlerquellen möglichst auszuschalten, andererseits zu untersuchen, ob die Wirkung auch bei Ultraviolettbelichtung auftritt. In einer Reihe von Versuchen wurde eine grosse Menge Einzelheiten der Wasserbereitung, Verkittung, Aufbewahrung usw. variiert, ohne den Erfolg zu ändern. In dünnwandigen, gedämpften Jenenser Glasgefässen trat die Säuerung ebenso ein, wie im paraffinierten Bakelitkölbchen. Ausser durch Bromkresolpurpur liess sich der Effekt durch Methylrot ($p_H$ 4·2 bis 6·3), Bromthymolblau (6·0 bis 7·6), Neutralrot (6·5 bis 8·0) nachweisen. Stets zeigte die Kontrolle die alkalischere Reaktion. Messungen mit der $H$-Elektrode[1]) und dem BJERRUMschen Doppelkeilcolorimeter ergaben übereinstimmende Resultate und zeigten, dass die $p_H$-Verschiebung bei 4 bis 5stündiger Röntgenbestrahlung $^1/_2$ bis 1 Zehnerpotenz betrug, z. B. von $p_H$ 6·8 bis $p_H$ 5·8 von $p_H$ 6·2 bis 5·7.

Zu beträchtlich grösseren Verschiebungen führte die Quarzlampenbestrahlung[2]). Die auch hier unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführten Belichtungen, bei denen vor allem auf luftdichten Verschluss und genügende Kühlung des verwendeten Quarztiegels geachtet wurde, ergaben elektrometrisch gemessene Säuerungen bis zu 2 Zehnerpotenzen: $p_H$ 7·05 bis 5·53, 6·0 bis 4·2 und 4·0. Die Acidität steigt dabei mit zunehmender Bestrahlungsdauer etwa in der Form der in Fig. 5 wiedergegebenen Kurve zu einem Maximum bei $p_H$ 4·0 an, über das hinaus sie auch bei längsten Bestrahlungszeiten (24 Stunden) und nächster Entfernung von der Lichtquelle nicht gesteigert werden konnte. Die Erhöhung ist von Dauer und bei verschlossener Aufbewahrung in paraffinierten Kolben auch nach 8 Tagen noch nachweisbar. Mögliche Fehlerquellen liegen noch in der Beschaffen-

---

[1]) Die $p_H$- und Leitfähigkeitsmessungen wurden im Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule ausgeführt. Herrn Prof. GRUBE und seinen Assistenten, insbesondere Herrn Dr. WIMMER und Herrn Dr. HENNE, sind wir für Überlassung der Apparatur, für ihr Interesse, sowie für Unterweisung und tatkräftige Hilfe zu grossem Dank verpflichtet. [2]) Für die freundliche Überlassung der Quarzlampe, sowie des zu den Leitfähigkeitsmessungen verwendeten Gefässes haben wir Herrn Prof. REGENER zu danken.

heit des Wassers, das mit einer spezifischen Leitfähigkeit von durchschnittlich $2 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm noch nicht die äusserste Grenze der Reinheit erreicht, und in der Verwendung von Paraffin als Kittsubstanz, wenn auch durch sorgfältiges Schleifen des Quarztiegelrandes erreicht wurde, dass das Wasser höchstens durch den kapillaren Spalt zwischen Rand und Deckel mit der Kittmasse in Berührung kam. Auf Ausschaltung beider Fehlermöglichkeiten soll in künftigen Versuchen besonderer Wert gelegt werden.

Neben der Säuerung liess sich in röntgenbestrahltem Wasser in einigen Versuchen auch eine Leitfähigkeitserhöhung nachweisen[1]). Die gefundenen Werte sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Sind auch die

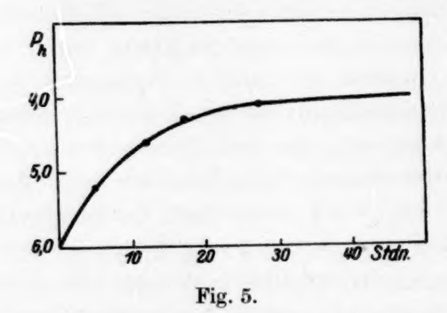



Fig. 5.

Veränderungen nicht gross, so ist doch zu bedenken, dass auch die $p_H$-Änderung bei Röntgenbestrahlung relativ gering war, und es ist zu erwarten, dass die Leitfähigkeitsänderung bei Quarzlampenbestrahlung, die aus äusseren Gründen bisher nicht gemessen werden konnte, entsprechend grösser ausfällt. Eine Gasentwicklung konnte weder bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht, noch bei Quarzlampenbestrahlung beobachtet werden.

Tabelle 12.

| Bestrahlungsbedingungen | Exposit. Zeit | $\varkappa$ Kontrolle | $\varkappa$ bestrahlt | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|
| *W*-Antikath. 70 KV 30 Milliamp. ungefiltert | 5 Std. | $2{\cdot}27 \cdot 10^{-6}$ | $3{\cdot}04 \cdot 10^{-6}$ | |
| | — | $2{\cdot}27 \cdot 10^{-6}$ | $3{\cdot}24 \cdot 10^{-6}$ | Geringerer Fokusabstand |
| | 6 Std. | $2{\cdot}26 \cdot 10^{-6}$ | $3{\cdot}55 \cdot 10^{-6}$ | |
| | 7 „ | $2{\cdot}21 \cdot 10^{-6}$ | $4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ | |

[1]) Anmerkung b. d. Korrektur: Eine wenn auch sehr geringe Leitfähigkeitserhöhung reinsten Wassers fand F. Kohlrausch nach Einwirkung von Becquerelstrahlen (Ann. Phys. **20**, 87. 1906). Er führt den Effekt auf eine erhöhte Löslichkeit der durch die Bestrahlung veränderten Glaswände zurück.

Die interessante Tatsache, dass die Reaktionsverschiebung durch Bestrahlung in gleicher Weise bei Röntgen- und bei dem Quecksilberlicht der Quarzlampe erfolgt, legte schliesslich den Gedanken nahe, auch die $H_2O_2$-Bildung unter dem Einfluss des Quarzlampenlichts zu untersuchen, zumal trotz der schon oben festgestellten Unabhängigkeit von $H_2O_2$-Bildung und Säuerung die Frage noch offen war, ob die Anregung des Wassermoleküls oder seiner Ionen und Ionengruppen, als deren Ausdruck eine eventuelle Aciditätsverschiebung aufzufassen wäre, genügt, um bei $O_2$-Angebot zu $H_2O_2$-Bildung zu führen, oder ob darüber hinaus eine Anregung des $O_2$-Moleküls Vorbedingung für die Peroxydbildung ist.

Nach den Angaben der Literatur[1]) absorbiert Sauerstoff bei Atmosphärendruck nur Wellenlängen $< 0{\cdot}19\ \mu$, für die zwar Quarz noch durchlässig ist, die aber in der Quarzlampenstrahlung nicht mehr vorhanden sind. Trat nun trotzdem $H_2O_2$-Bildung ein, so wäre dies eine starke Stütze für die Möglichkeit einer Peroxydbildung aus unangeregtem $O_2$ und angeregtem $H_2O$ bzw. seinen Spaltstücken gewesen. Der Versuch ergab das Gegenteil. Weder bei saurer, noch bei neutraler oder alkalischer Reaktion liess sich in sauerstoffgesättigtem reinem Wasser nach 5stündiger Bestrahlung mit der Quarzlampe $H_2O_2$ nachweisen. Auch wenn Titansulfat mitbestrahlt wurde, um etwa entstehendes Peroxyd vor seiner Wiederzersetzung abzufangen, trat keine Verfärbung ein, dagegen gelang der Peroxydnachweis prompt, als Zinkoxyd zugesetzt wurde, dessen sensibilierende Eigenschaften Baur und Neuweiler[2]) gerade auch für die Hydroperoxydbildung im sichtbaren Teil des Sonnenspektrums nachweisen konnten. Schon nach 2- bis 3stündiger Belichtung von mit $ZnO$ geschütteltem Wasser war die Titansulfatreaktion, wenn auch schwach, so doch deutlich positiv, während in derselben Weise geschüttelte, bestrahlte und unbestrahlte Kontrollen keine Verfärbung erkennen liessen. Es liegt also nahe anzunehmen, dass in ähnlicher Weise wie in den bekannten Versuchen von Cario und Franck[3]) durch Zusatz von $Hg$-Dampf die Übertragung der sonst nicht absorbierbaren Quanten der Quecksilberresonanzlinie auf molekularen Wasserstoff erzwungen wird, so hier die Anregung des Sauerstoffs erst durch Übertragung der zuvor vom

[1]) H. Kreusler, Ann. Phys. **6**, 419. 1901. E. Regener, Ann. Phys. **20**, 1033. 1906. E. Warburg, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. **12**, 216 bis 225. [2]) E. Baur und C. Neuweiler, Helv. chim. Acta **10**, 901 bis 907. 1927. C. Neuweiler, Diss. Zürich 1928. [3]) G. Cario und J. Franck, Z. Physik **11**, 161. 1922.

$ZnO$ absorbierten wirksamen Quanten auf das Sauerstoffmolekül erfolgt. Jedenfalls zeigt der Versuch, dass die Aktivierung des $O_2$-Moleküls für die $H_2O_2$-Bildung unerlässlich ist. Ob sie genügt, oder ob sie ihrerseits wieder des angeregten Wasserzustands bedarf, um Peroxyd zu bilden, wäre ein weiteres experimentell vermutlich schwieriger anzugreifendes Problem.

### 5. Energetische Betrachtungen.

Werfen wir zum Schluss noch einmal die Frage nach den energetischen Beziehungen zwischen chemischem Umsatz und eingestrahlter Energie auf, so lässt sich jetzt auf Grund der oben geschilderten Abhängigkeit der umgesetzten Menge von der Konzentration der Lösung berechnen, welche Elektronenenergie (unter Vernachlässigung der Gegenreaktion) zur Umsetzung eines Mols bei einer bestimmten Konzentration erforderlich ist, bzw. wieviel Mol ein und dieselbe Energie bei verschiedenen Konzentrationen umzusetzen vermag. Tabelle 13 gibt in den Spalten 2 und 4 die errechneten Werte. Zum Vergleich enthalten die Spalten 3 und 5 die entsprechenden Werte unter der Annahme, dass es sich durchweg um einen monomolekularen Reaktionsverlauf handelte, dass also von derselben Energie stets derselbe Bruchteil der vorhandenen Menge zersetzt würde. Die grossen Unterschiede zwischen beiden Reaktionsabläufen treten so noch einmal scharf hervor.

Eine andere Überlegung möge an die Untersuchungen von Lind[1]) über die Zersetzung von Wasser durch $\alpha$-Strahlen anknüpfen. Sie er-

Tabelle 13.

| Konzentr. d. Lösung | Zur Umsetzung eines Mols erforderl. Energie in kgcal | | Durch 70 kgcal umgesetzte Menge in Molen | |
|---|---|---|---|---|
| | experiment. | nach monom. Gl. berechn. | experiment. | nach monom. Gl. berechn. |
| $^1/_{1000}$ mol. | 78 | 116 | 0·9 | 0·6 |
| $^1/_{600}$ " | 70 | 70 | 1·0 | 1·0 |
| $^1/_{200}$ " | 28·2 | 23·3 | 2·5 | 3·0$_4$ |
| $^1/_{100}$ " | 16·9 | 11·65 | 4·15 | 6·0 |
| $^1/_{66}$ " | 12·9 | 7·76 | 5·42 | 9·0 |
| $^1/_{40}$ " | 9·6 | 4·66 | 7·3 | 15·0 |
| $^1/_{20}$ " | 5·5 | 2·35 | 12·7 | 30·8 |
| $^1/_{10}$ " | 3·0 | 1·165 | 23·0 | 60·0 |
| $^1/_4$ " | 1·6 | 0·466 | 42·5 | 150·0 |

[1]) S. C. Lind, The Chemical Effects of $\alpha$-Particles and Electrons. New York 1921.

gaben, dass bei gleicher eingestrahlter Energie die Zahl der zersetzten Moleküle $H_2O$-flüssig von derselben Grössenordnung ist, wie die Zahl der in $H_2O$-Dampf erzeugten Ionenpaare, eine Beziehung, die auch von KAILAN[1]) für eine Reihe von Reaktionen unter der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen ($\beta$ und $\gamma$) bestätigt werden konnte. Nun ist für Röntgenstrahlen[2]) in einem weiten Bereich der relative Ionisationskoeffizient für verschiedene Gase, bezogen auf Luft (d. h. das Verhältnis der Ionisation im Gase zu der in Luft gleicher Schichtdicke), zwar infolge der verschieden grossen Ionisierungsarbeit von der Natur der Gase abhängig und daher auch keine streng additive Grösse. Immerhin darf man aber wohl, da die Ionisierungskoeffizienten der bisher untersuchten Gase nur zwischen 0·9 für $SO_2$ und 1·6 für $C_2H_5Br$ schwanken[2]), bei den Überschlagsrechnungen, um die es sich hier handelt, ohne allzu grossen Fehler das Ionisationsvermögen in Luft und gasförmigem $H_2O_2$ annähernd gleich setzen. Die Ionisierungsarbeit in Luft beträgt nach KULENKAMPFF 35 Volt, die Ladung eines Elektrons in elektro-magnetischen Einheiten $1{\cdot}591 \cdot 10^{-20}$. 1 Volt ist gleich $10^{-8}$ CGS-Einheiten. Es würden also die $4{\cdot}87 \cdot 10^5$ Erg, die zur völligen Umsetzung von 0·1 cm³ einer $^1/_{600}$ mol. $H_2O_2$-Lösung durchschnittlich nötig sind, $\frac{4{\cdot}7 \cdot 10^5}{1{\cdot}591 \cdot 10^{-20} \cdot 35 \cdot 10^8} = 0{\cdot}875 \cdot 10^{16} =$ rund $10^{16}$ Ionenpaare bilden, und sie würden $\frac{6{\cdot}064 \cdot 10^{23}}{6 \cdot 10^6} =$ rund $10^{17}$ Moleküle $H_2O_2$ zersetzen. Auf ein in Luft gebildetes Ionenpaar entfielen mithin 11·55 zersetzte Moleküle oder ein zersetztes Molekül auf 0·086 gebildete Ionenpaare. Bei $^1/_{1000}$ mol. Lösung kämen dementsprechend auf 1 Ionenpaar 7·7, bei $^1/_{100}$ mol. 47·8 und bei $^1/_{10}$ mol. Lösung 260 zersetzte Moleküle.

KAILAN fand für die $H_2O_2$-Bildung und eine Reihe anderer Reaktionen unter $\alpha$- und $\beta$-Strahlenwirkung des *RaC* ähnliche, für die $H_2O_2$-Zersetzung unvergleichlich viel höhere Werte. Worauf der grosse Unterschied beruht, soll hier nicht erörtert werden.

Jedenfalls geht für die vorliegenden Versuche aus der obigen Überlegung hervor — worauf auch das Fehlen jeglicher Nachwirkung, der ideale Wert des Temperaturkoeffizienten (siehe S. 144) und die hohe Lage des Gleichgewichts zwischen Bildung und Zersetzung (siehe

[1]) A. KAILAN, Z. physikal. Chem. **98**, 490. 1921. [2]) Vgl. BOTHE, Handbuch der Physik **23**.

S. 150) hinweist —, dass es sich bei der Röntgenphotolyse des Hydroperoxyds in hochverdünnten Lösungen um eine vom Standpunkt der Reinheit aus fast ideale Röntgenreaktion handelt.

### C. Zusammenfassung.

1. Anschliessend an die Untersuchungen von Glocker und Risse über die Wellenlängenabhängigkeit der Röntgenphotolyse von $^1/_{600}$ mol. Lösungen des $H_2O_2$ und $K_2S_2O_8$ wird für die $H_2O_2$-Reaktion die Konzentrationsabhängigkeit des Umsatzes für den Bereich von $^1/_{1000}$ mol. bis $^1/_4$ mol. erörtert und eine empirische Kurve dieser Abhängigkeit gegeben. Es zeigt sich, dass bei sehr niedrigen Konzentrationen die zersetzten Mengen linear mit dem Produkt $J \cdot t$ aus Strahlungsintensität und Expositionsdauer ansteigen, die Reaktionsgeschwindigkeit mithin von der Konzentration praktisch unabhängig wird, während bei hohen Konzentrationen bis herab zu etwa $^1/_{20}$ mol. die Gleichung für monomolekulare Reaktionen leidlich gut anwendbar ist. Da die gefundenen Werte sich auch den Gleichungen für bi- und trimolekulare Reaktionen nicht einfügen, wird auf einen komplizierteren Verlauf unter eventueller Beteiligung des Wassers geschlossen. Es werden daher

2. die Veränderungen reinen Wassers von der spezifischen Leitfähigkeit 1·5 bis $2{\cdot}28 \cdot 10^{-6}$ rezipr. Ohm und einer $p_H$ von 6·0 bis 7·0 unter dem Einfluss intensiver Röntgenstrahlung untersucht. Dabei findet sich:

a) eine Bildung von $H_2O_2$, die quantitativ der Menge des in dem Wasser absorbierten Luftsauerstoffs entspricht und ausbleibt, wenn das bestrahlte Wasser zuvor durch Auskochen weitgehend von Luftgasen befreit ist;

b) eine dauernde Verschiebung der aktuellen Acidität ins Saure um $^1/_2$ bis 1 Zehnerpotenz;

c) eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit bis aufs Doppelte. Säuerung und Leitfähigkeitsänderung treten auch bei Ausschluss der Luftgase auf. Eine Gasentwicklung in dem bestrahlten Wasser ist nicht zu beobachten.

3. Die Aciditätsverschiebung in reinem Wasser erreicht bei Belichtung mit der Quarzlampe wesentlich höhere Grade (bis zu 2 Zehnerpotenzen), während die Hydroperoxydbildung auch in sauerstoffgesättigtem Wasser ausbleibt. Sie tritt erst auf, wenn Zinkoxyd als Photokatalysator zugesetzt wird. Daraus wird geschlossen, dass die

Anregung des Sauerstoffs eine notwendige Bedingung für die Bildung des $H_2O_2$ aus Sauerstoff und reinem Wasser ist. Wieweit die Veränderung des Wassers, die sich in der Aciditätsverschiebung und Leitfähigkeitsänderung kundgibt, hierbei mitspielt, bleibt offen.

4. Bei Röntgenzerfall des Wasserstoffperoxyds entsteht, im Gegensatz zum Spontanzerfall und zu der Zersetzung unter dem Einfluss von Ultraviolettlicht, neben Sauerstoff ein brennbares Gas in Mengen von 1·5 bis 2% des entstehenden Sauerstoffs. Es handelt sich vermutlich um Wasserstoff, jedoch steht der exakte Nachweis hierfür noch aus.

5. Das Entstehen atomaren Wasserstoffs und atomaren Sauerstoffs beim Röntgenzerfall liess sich bisher nicht nachweisen.

6. Der Temperaturkoeffizient der Röntgenreaktion bei etwa $^1/_{600}$ norm. Lösungen hatte in Versuchen zwischen 2° und 50° C den Wert 1. Stärkere Alkalien und Säuren ($^1/_{1000}$ norm. $HCl$ und $NaOH$) hemmen den Röntgenzerfall.

7. Energetische Überlegungen zeigen, dass bei hochverdünnten $H_2O_2$-Lösungen auf rund ein in Luft oder gasförmigem $H_2O_2$ gebildetes Ionenpaar etwa 10 zersetzte Moleküle kommen, und dass die Zahl der pro Ionenpaar zersetzten Moleküle mit steigender $H_2O_2$-Konzentration zunimmt. Die zur völligen Umsetzung eines Mols erforderliche Energie, die für $^1/_{600}$ mol. Lösung zu 70 kgcal errechnet wurde, sinkt daher mit steigender $H_2O_2$-Konzentration entsprechend der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion ab.

---

Zum Schluss ist es mir ein herzliches Bedürfnis, Herrn Prof. Glocker für die lange Gastfreundschaft an seinem Institut, das grosse Interesse an der Arbeit und die stete Hilfsbereitschaft und Förderung der Versuche auch an dieser Stelle aufrichtig zu danken. Der gleiche Dank gebührt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren grosszügige Unterstützung mir den Aufenthalt am Institut und die Durchführung der Versuche ermöglichte.

## Bücherschau.

**Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse** von Dr. ERICH MÜLLER, ord. Prof. und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Dresden. 4. verbesserte und vermehrte Auflage mit 56 Abbildungen und 6 Schaltungsskizzen. VIII + 256 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1926.

Die neue Auflage dieses bekannten Buches (die erste ist 1921 erschienen und in Bd. **89**, S. 505 besprochen worden, die zweite in Bd. **107**, S. 457) ist unter etwas abgeändertem Titel erschienen. Durch den in Klammern gesetzten Zusatz soll hervorgehoben werden, dass die konduktometrische Massanalyse nicht einbegriffen ist. Von der völligen Streichung des Wortes „elektrometrisch" hat der Verfasser aber abgesehen, um den Anschein zu vermeiden, als ob es sich um ein neues Buch handle.

Entsprechend der regen Arbeit auf diesem Gebiete, wovon ein grosser Teil auf das MÜLLERsche Institut entfällt, hat das Buch seit der letzten Auflage einen ziemlich erheblichen Zuwachs des Umfangs (um fast 90 Seiten) erfahren. So ist ein ganz neues Kapitel über Titanometrie hinzugekommen; ebenso haben die Arbeiten über bimetallische Elektroden Berücksichtigung gefunden. Ferner hat auch die theoretische Behandlung im besonderen des Kapitels Alkali- und Acidimetrie eine Erweiterung erfahren.

Das ERICH MÜLLERsche Buch stellt ein Standardwerk dar, an das sich alle halten können und sollten, die auf dem Gebiete der potentiometrischen Massanalyse Rat und Belehrung suchen. *W. Böttger.*

---

**Über den Zustand des Ammoniaks in wässeriger Lösung, ein Beitrag zur Erkenntnis der Pseudoelektrolyte** von Dr. E. BAARS, Assistent am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg. Ferdinand Enke, Stuttgart 1927. Geh. M. 4.50.

Verfasser behandelt das schon vielfach erörterte Problem der schwachen Basizität des Ammoniumhydroxyds. Nach einem Überblick über die bisherigen Arbeiten unterzieht er das umfangreiche vorliegende Material einer kritischen Durchsicht und gelangt dabei zu der Feststellung, dass vielen Hinweisen zufolge ein nicht geringer Anteil des in Wasser gelösten Ammoniaks als Hydrat vorliegt und somit das $NH_4OH$ sehr wahrscheinlich eine schwache Base ist.

Eigene, sehr sorgfältig durchgeführte Versuche, die einerseits die Untersuchung der Hydratation in indifferenten Medien, wie Nitrobenzol, zum Gegenstand haben, andererseits den Wasserdampfpartialdruck über wässerigen $NH_3$-Lösungen messen, bestätigen aufs neue jenen Befund und zeigen, dass die wahre Dissoziationskonstante der Ammoniumbase sich nicht erheblich von der scheinbaren unterscheiden kann. Nur mit der Annahme zweier Gleichgewichtsformen des $NH_3$-Hydrats liesse sich die bisherige Auffassung des $NH_4OH$ als starke Base aufrecht erhalten. Indessen wäre eine derartige Hypothese zur Zeit durch keine sonstigen Tatsachen begründet. *Fr. Hein.*

---

**Rechentafeln** zur Ermittlung der Normalitätsfaktoren und der Titer bei massanalytischen Bestimmungen nebst Logarithmen. Tafel I und Tafel II bis XXXVI Permanganatmethoden von E. J. Kraus. Stephan Tietze, Aussig 1928.

Die Tafeln sollen dem Zwecke dienen, die einem bestimmten Verbrauch (Kubikzentimeter) von Titrierflüssigkeit entsprechenden Stoffmengen unmittelbar aufschlagen zu können; da die angegebenen Werte sich immer auf eine bestimmte Einwage beziehen, so sind bei abweichenden Einwagen doch noch Umrechnungen erforderlich, und für diesen Zweck sind neben den g-Werten die fünfstelligen Logarithmen hinzugefügt. Wer sich weiteren Aufschluss über die Tabellen verschaffen will, sei auf den Aufsatz in der Chemikerzeitung 1925, S. 145 verwiesen. *W. Böttger.*

---

**Chemische Geologie**, von Dr. Fritz Behrend und Prof. Dr. Georg Berg. X + 555 Seiten mit 61 Abbildungen im Text. Ferdinand Enke, Stuttgart 1927. Geh. M. 38.—, geb. M. 40.40.

Das mit Geschick zusammengestellte Werk erweist treffend die grosse Bedeutung physikalisch-chemischer Methoden für die Geologie. Denn wenn es „dem der chemischen Geologie ferner stehenden Fachgenossen oder dem geologisch interessierten Chemiker eine Einführung in das Gesamtgebiet der mannigfaltigen Probleme bieten will, in denen sich Chemie und Geologie berühren“, so zeigt es sich, dass es fast ausschliesslich physikalisch-chemische Fragestellungen sind, die zur Lösung dieser Probleme führen. Für den Physikochemiker ist die Betrachtung chemisch-geologischer Grenzfragen deshalb bedeutungsvoll, weil die Reaktionsabläufe des Naturgeschehens zum Teil unter Temperatur-, Druck-, Zeit- usw. Bedingungen verlaufen, die im Laboratorium nicht realisierbar sind, eine allgemeine Diskussion also Aufschlüsse über sonst experimentell nicht fassbares Material gibt. Deshalb werden die hier erörterten Dinge schon von vornherein die Aufmerksamkeit des Physikochemikers auf sich ziehen. Bei Betrachtung der einzelnen Kapitel findet man ausserdem eine Fülle wertvoller Wechselwirkungen zwischen Geologie und Chemie im einzelnen beschrieben. Kaum ein Gebiet der physikalischen Chemie hat nicht zu geologischen Anwendungen geführt. Die Lehre vom Atombau wird für die Ableitung der geochemischen Verteilungsgesetze verwandt, Phasen- und Gleichgewichtslehre für die Darstellung der magmatischen Vorgänge, Gasreaktionen spielen für die Betrachtung der magmatischen Exhalationen eine grosse Rolle, Fragen der Kohäsion, der elektrolytischen Dissoziation, der Koagulation usw. für die Deutung der Verwitterungsvorgänge. Bodenkunde ist angewandte Kolloidchemie. Alle diese Fragen werden in dem Buche der beiden Geologen der Preussischen Geologischen Landesanstalt eingehend behandelt. Eine Aufzählung der Titel der einzelnen Kapitel charakterisiert dessen Reichhaltigkeit. I. Chemie des gesamten Erdkörpers (Geochemie). II. Chemie des Magmas. III. Chemie der magmatischen Exhalationen. IV. Verwitterung. V. Bildung der Sedimente. VI. Chemie der Metamorphose. Die Literatur ist bis zur neuesten Zeit ausführlich berücksichtigt und zitiert, so dass auch der an einzelnen Fragen spezieller interessierte Chemiker hinreichend Aufschluss erhält. Denn neben den theoretischen Fragen sind für zahlreiche Chemiker in Wissenschaft und Praxis Aussagen über Herkunft und Eigenschaften mineralischer und metallischer Werkstoffe von Bedeutung; Hüttenleute werden die Kapitel über Erzlagerstätten und Schlackenbildung interessieren usw.

Die Darstellung ist flüssig. Im Interesse der die physikalische Chemie als Hilfswissenschaft betreibenden Geologen (für die das Buch ja auch bestimmt ist) wäre vielleicht eine etwas strengere Behandlung einiger physikalisch-chemischer Grundfragen (z. B. Dissoziationstheorie) zu erwägen. Ebenso erscheint eine Erwähnung der wichtigsten Messmethoden, wenigstens der Literatur nach, angebracht, um eine kritische Einstellung gegenüber veröffentlichten Zahlenwerten, die ja oft die Grundlage weitgehender Theorien abgeben müssen, zu ermöglichen. Eine zweite Auflage wird sicher bald Gelegenheit geben, einen Teil der Tabellen übersichtlicher zu gestalten und die zahlreichen, oft sinnstörenden Druckfehler zu beseitigen.

*E. Proskauer* (Leipzig).

---

## Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung

zu der Arbeit von H. FREUNDLICH und K. SÖLLNER:

Zur Erklärung des „elektrokapillaren" Becquerelphänomens

Z. physikal. Chem. (A) **138**, Heft 5, S. 349ff.

Infolge eines Versehens beim Umbruch des Satzes ist nach der Korrektur eine Zeile falsch eingeschoben worden. Der auf S. 354 in der letzten Zeile beginnende Satz: „Die energetischen Bedingungen ..." hat richtig zu lauten: „Die energetischen Bedingungen liegen aber, wie Versuche zeigten, so, dass sie statthaben konnte: taucht man in die beiden Lösungen je eine Platinelektrode, die man metallisch verbindet, so scheidet sich auf der in der Kupfersalzlösung befindlichen Elektrode metallisches Kupfer ab." Dafür fällt Zeile 16 auf S. 355 fort.

---

## An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und (an den Verlag) zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.